



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11) EP 0 955 323 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG(43) Veröffentlichungstag:
10.11.1999 Patentblatt 1999/45(51) Int. Cl.⁶: C08F 257/02, C08F 285/00,
C09D 151/00, C09D 5/29,
B05D 5/06

(21) Anmeldenummer: 99108532.5

(22) Anmeldetag: 04.05.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 04.05.1998 DE 19820302

(71) Anmelder:
BASF AKTIENGESELLSCHAFT
67056 Ludwigshafen (DE)(72) Erfinder:
• Rupaner, Robert Dr.
12500-000 Guaratingueta, SP (BR)
• Leyrer, Reinhold J. Dr.
67125 Dannstadt (DE)
• Schumacher, Peter Dr.
68163 Mannheim (DE)(74) Vertreter:
Isenbrück, Günter, Dr.
Patent- und Rechtsanwälte Bardehle-
Pagenberg-Dost-Altenburg-Geissler-Isenbrück
Theodor-Heuss-Anlage 12
68165 Mannheim (DE)(54) **Kern/Schale-Partikel, ihre Herstellung und Verwendung**

(57) Beschrieben werden Kern/Schale-Partikel, deren Kern- und Schalenmaterialien ein Zweiphasensystem ausbilden können, dadurch gekennzeichnet, daß das Schalenmaterial verfilmbar ist, die Kerne unter den Bedingungen der Verfilmung der Schale im wesentlichen formbeständig ist, durch das Schalenmaterial nicht oder nur in sehr geringem Ausmaß quellbar sind, und eine monodisperse Größenverteilung aufweisen und ein Unterschied zwischen den Brechungsindizes des Kernmaterials und des Schalenmaterials von mindestens 0,001 besteht. Ferner wird die Herstellung der Kern/Schale-Partikel sowie ihre Verwendung zur Herstellung von Effektfarbstoffen beschrieben.

EP 0 955 323 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Kern/Schale-Partikel, deren Schale verfilmbar ist, während der Kern unter den Bedingungen der Schalenverfilmung im wesentlichen formbeständig ist und deren Kern- und Schalematerial einen Unterschied im Lichtbrechungsindex aufweisen, deren Herstellung sowie Zubereitungen dieser Partikel.

[0002] Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung dieser Partikel und ihrer Zubereitungen zur Herstellung organischer Effektfarbstoffe, die in einer kontinuierlichen Matrixphase, dem verfilmten Schalematerial, zumindest Domänen regelmäßig angeordneter Kerne der Kern/Schale-Partikel aufweisen.

[0003] Schließlich betrifft die Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäßen Kern/Schale-Partikel oder der genannten Zubereitungen zur Herstellung von dekorativen und/oder schützenden Überzügen sowie die Herstellung von Lacken Druckfarben und Tinten, die die erfindungsgemäßen Kern/Schale-Partikel als latente Effektfarbstoffe enthalten.

[0004] Polymere Kern/Schale-Partikel sind zur Herstellung von Klebstoffen, Bindersystemen, insbesondere auch als Verstärkungsmaterialien bei der Produktion bestimmter Gruppen von Verbundwerkstoffen empfohlen worden. Solche Verbundwerkstoffe bestehen aus einer Kunststoffmatrix und darin eingebetteten Verstärkungselementen. Ein Problem bei der Produktion derartiger Werkstoffe besteht in der Herstellung einer formschlüssigen Verbindung zwischen Matrix- und Verstärkungsmaterial. Nur wenn eine solche Verbindung besteht, können Kräfte von der Matrix auf die Verstärkungselemente übertragen werden. Je stärker sich die mechanischen Eigenschaften von Matrix- und Verstärkungsmaterial, Elastizität, Härte, Verformbarkeit, voneinander unterscheiden, umso größer ist die Gefahr der Ablösung der Matrix von den Verstärkungselementen. Dieser Gefahr soll dadurch begegnet werden, daß die polymeren Verstärkungspartikel mit einem zweiten Polymermaterial ummantelt werden, das dem Matrixmaterial ähnlicher ist und daher eine festere Bindung zur Matrix eingehen kann. (Young-Sam Kim, "Synthese und Charakterisierung von mehrphasigen polymeren Latices mit Kern/Schale-Morphologie", Diss. Univ. Karlsruhe (TH), Verlag Shaker Aachen, (1993), Seiten 2-22.) Zusätzlich ist auch empfohlen worden, das Ummantelungspolymer auf das Verstärkungspolymer aufzupropfen, um mittels kovalenter Bindungen auch eine Ablösung der Schale von den Verstärkungspartikeln zu vermeiden. (W.-M. Billig-Peters, "Kern-Schale-Polymere mit Hilfe polymerer Azoinitiatoren", Diss. Univ. Bayreuth, (1991).

[0005] Die gezielte Herstellung von Kern/Schale-Polymeren erfolgt in der Regel durch stufenweise Emulsionspolymerisation, wobei in der ersten Stufe zunächst ein Latex aus Kernpartikeln erzeugt, und in der zweiten Stufe das Schalepolymer hergestellt wird, wobei die Kernpartikel als "Saat-Partikel" wirken auf deren Oberfläche sich die Schalepolymeren vorzugsweise abscheiden.

[0006] Die Abscheidung kann zu einer mehr oder weniger symmetrischen Schale auf das Kernpartikelchen aufwachsen, es können aber auch unregelmäßige Abscheidungen erfolgen, so daß Gebilde von brombeerartigem Aussehen entstehen. Ein guter Überblick über die Herstellung von zweiphasigen Polymerteilchen und die dabei auftretenden Erscheinungen, insbesondere die Ausbildung von Kern/Schale-Partikeln, findet sich in der Dissertation von Katharina Landfester, "Synthese und Charakterisierung von Kern-Schale-Latices mit Elektronenmikroskopie und Festkörper-NMR", Universität Mainz, (1995).

[0007] Effektfarbstoffe sind Farbstoffe, die bei Variation der Blickrichtung (des Aufsichtswinkels) den Farbeindruck, die Helligkeit und/oder die Reflektivität ändern. Sie weisen in der Regel eine plättchenförmige Struktur auf, d.h. daß die Dicke der Pigmentteilchen deutlich geringer ist als ihre laterale Ausdehnung.

[0008] Bekannte Beispiele für Effektfarbstoffe sind Aluminiumflakes oder die Pigmente, die unter den Bezeichnungen [®]Mica, [®]Iridin oder [®]Paliochrom im Handel sind.

[0009] Metalleffektpigmente z.B. Aluminiumflakes rufen bei senkrechter Betrachtung einen Spiegeleffekt hervor, bei der Betrachtung von der Seite tritt dieser nicht in Erscheinung. Es ist daher ein Hell-Dunkel-Effekt zu beobachten. Die gleiche Erscheinung findet sich auch bei den Mica Effektpigmenten auf Basis von Glimmer.

[0010] Iridin- und Paliochrom-Pigmente weisen zusätzlich verstärkte Interferenzeffekte bzw. Eigenabsorption auf. Bei ihnen ist, neben dem Hell-Dunkel-Effekt auch eine schwache Farbänderung bei Änderung des Betrachtungswinkels zu beobachten. (Literatur: Dr.U.Zorll, "Perlglanzpigmente", Vinanz Verlag, ISBN 3-87870-429-1).

[0011] Aus der US-A-4 434 010 sind Pigmente auf anorganischer Basis bekannt, die stark ausgeprägte Farbflops aufweisen. Diese Pigmente sind gekennzeichnet durch einen extrem homogenen Aufbau aus Schichten mit unterschiedlichen Brechungsindizes. Dieser Aufbau führt zu ausgeprägten Interferenzeffekten, die für die Farberzeugung ausgenutzt werden. Die Herstellung dieser Pigmente ist allerdings schwierig und nur mittels aufwendiger und kostspieliger Produktionsverfahren möglich.

[0012] Aus der US-A-5 364 557 sind organische Effektpigmente auf der Basis von cholesterischen Flüssigkeiten bekannt. Bei diesen ergibt sich ein Interferenzeffekt durch eine helikale Überstruktur. Auch hier sind die für die Herstellung erforderlichen Materialien kompliziert herzustellen und daher sehr kostspielig. Die Produktion der Pigmente aus den cholesterischen Flüssigkristallen (LCs) erfolgt in der Weise, daß die cholesterische Masse in dünner Schicht auf eine Trägerfolie aufgebracht, in der LC-Phase eine photochemische Polymerisation durchgeführt, und der so erhaltene Film von der Folie abgelöst und gemahlen wird. Neben der teuren Herstellung der Ausgangsmaterialien ist es ein sehr

gravierender Nachteil dieses Verfahrens, daß während des Produktionsprozesses der Orientierung der LCs allergrößte Aufmerksamkeit gewidmet werden muß, da diese bereits durch kleinste Verunreinigungen negativ beeinflußt werden kann.

- 5 [0013] Ein Verfahren zum Beschichten und Bedrucken von Substraten, bei dem cholesterische Flüssigkristalle zum Einsatz kommen, ist aus der WO 96/02597 bekannt. Bei diesem Verfahren werden eine oder mehrere flüssigkristalline Verbindungen, von denen mindestens eine chiral ist, und die eine oder zwei polymerisierbare Gruppen aufweisen, zusammen mit geeigneten Comonomeren auf ein Substrat aufgetragen - sofern dies durch ein Druckverfahren geschieht, werden der Mischung noch Dispergiermittel zugefügt - und copolymerisiert. Die so erhaltenen Schichten können, wenn sie spröde sind, vom Substrat abgelöst, zerkleinert und als Pigmente verwendet werden.
- 10 [0014] Es sind ferner wäßrige, monodisperse Polymerdispersionen bekannt, z.B. aus T. Okubo, Prog. Polym. Sci. 18 (1993) 481-517; und W. Luck, H. Wesslau, Festschrift Carl Wurstler, BASF 1960, C.A.:55:14009d, die in flüssiger Form, gegebenenfalls nach Nachreinigung, zu ausgeprägter Latex-Kristallisation neigen und dadurch zu Farbeffekten führen.
- 15 [0015] Zur Herstellung monodisperser Partikel sind eine Vielzahl von Publikationen bekannt, z.B. EP-A-0 639 590 (Herstellung durch Fällungspolymerisation), A.Rudin, J.Polym.Sci.,A. Polym.Sci. 33 (1995) 1849-1857 (monodisperse Partikel mit Kern-Schale-Struktur), EP-A-0 292 261 (Herstellung unter Zusatz von Saatpartikeln).
- 20 [0016] In der EP-A-0 441 559 werden Kern-Schale Polymere mit unterschiedlichen Brechungsindizes der Schichten und ihre Verwendung als Additive zu Papierbeschichtungsmitteln beschrieben.
- 25 [0017] In neuerer Zeit sind wärmegesteuerte optische Schaltelemente bekannt geworden (SCIENCE, Bd.274, (1996), Seiten 959-960), bei denen die Temperaturabhängigkeit der Teilchengröße von Poly-(N-isopropylacrylamid)-dispersionen bzw. der Volumen/Temperatur-Zusammenhang von Poly-(N-isopropylacrylamid)-Gelen ausgenutzt wird. Eine erste Ausführungsform dieser Schalter besteht aus einer wäßrigen Poly-(N-isopropylacrylamid)-dispersion, deren Teilchen sich gitterförmig anordnen und unterhalb der Phasenübergangstemperatur wesentlich größer sind, als oberhalb derselben. Dies hat zur Folge, daß die Extinktion bei ca. 530 nm im Temperaturbereich zwischen 10 und 40°C stark ansteigt. Das System wirkt somit als optischer Schalter und Begrenzer.
- 30 [0018] Bei einer zweiten Ausführungsform werden hochgeladene Polystyrolteilchen, die ein Raumgitter bilden, in ein Poly-(N-isopropylacrylamid)-Hydrogel eingebettet. Bei Temperaturänderung ändert sich das Volumen des Hydrogels und mit ihm der Gitterabstand der Polystyrolteilchen. Die Folge ist, daß sich bei einer Temperaturänderung von ca. 10 auf ca. 40°C die Lage des Absorptionsmaximums von ca. 700 auf ca. 460 nm verschiebt. Dieses System kann als abstimmbares optisches Filter eingesetzt werden. Für die Anwendung als Farbmittel oder Pigmente sind diese Materialien naturgemäß nicht geeignet.
- 35 [0019] Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Material bereitzustellen, aus dem durch einfache Maßnahmen organische Effektfarbmittel kostengünstig hergestellt werden können. Die erhaltenen Effektfarbmittel sollen gute allgemeine Echtheiten haben, insbesondere in organischen und wäßrigen Medien keine Quellbarkeit aufweisen.
- 40 [0020] Diese Aufgabe wird gelöst durch die im Folgenden beschriebenen Kern/Schale-Partikel und deren Zubereitungen.
- 45 [0021] Ein Gegenstand der Erfindung sind organische Kern/Schale- Partikel, deren Kern- und Schalenmaterial ein Zweiphasensystem ausbilden können, die dadurch gekennzeichnet sind, daß das Schalenmaterial zu einer Matrix verfilmbar ist, der Kern unter den Bedingungen der Verfilmung der Schale im wesentlichen formbeständig ist, der Kern durch das Schalenmaterial nicht oder nur in sehr geringem Ausmaß quellbar ist, und ein Unterschied zwischen den Brechungsindizes des Kernmaterials und der bei der Verfilmung des Schalenmaterials entstehenden Matrix besteht.
- 50 [0022] Das für die Kerne geltende Merkmal, daß sie im wesentlichen formbeständig sind, bedeutet, daß sich ihre Form und Größe im Verlauf der Verfilmung nicht so stark ändert, daß die Verwendung der Kern/Schale-Partikel zur Herstellung von Effektfarbmitteln unmöglich wird. In der Regel sind Änderungen ihrer Abmessungen von bis zu $\pm 10\%$ ohne gravierende Nachteile zulässig. Das Merkmal "geringe Quellbarkeit" der Kerne durch das Schalenmaterial bedeutet, daß der mittlere Durchmesser der Kerne sich um höchstens 10% des Ursprungswertes vergrößert, wenn sie in das Schalenmaterial eingebettet werden. Es ist besonders vorteilhaft, wenn die Kerne nicht nur im Schalenmaterial selbst, sondern auch in Lösungen, Dispersionen oder Schmelzen oder in flüssigen Vorstufen desselben eine möglichst geringe Quellbarkeit aufweisen.
- 55 [0023] Von essentieller Bedeutung ist der Unterschied Δn im Brechungsindex zwischen dem Kammaterial und der Matrix, die bei der Verfilmung des Schalenmaterials der erfindungsgemäßen Kern/Schale-Partikel entsteht. Er beträgt mindestens 0,001, vorzugsweise mindestens 0,01, insbesondere mindestens 0,1 Einheiten.
- 60 [0024] Dabei kann das Kernmaterial den höheren, die Matrix den niedrigeren Brechungsindex haben oder umgekehrt. Bevorzugt ist der erste Fall.
- 65 [0025] In den erfindungsgemäßen Kern/Schale-Partikeln beträgt das Gewichtsverhältnis von Kern : Schale 1:1 bis 20:1, vorzugsweise 2:1 bis 10:1, insbesondere 2,5:1 bis 5:1.
- 70 [0026] Für die beabsichtigte Verwendung der erfindungsgemäßen Kern/Schale-Partikel zur Herstellung von Effektfarbmitteln ist es wichtig, daß das Schalenmaterial verfilmbar ist, d.h., daß es durch einfache Maßnahmen soweit erweitert, visco-elastisch plastifiziert oder verflüssigt werden kann, daß die Kerne der Kern/Schale-Partikel zumindest

Domänen regelmäßiger Anordnung ausbilden können. Das verfilmte Schalenmaterial bildet dann je nach seinem Mengenanteil in den Kern/Schale-Partikeln entweder eine kontinuierliche, alle Zwischenräume zwischen den Kernaltikeln ausfüllende Phase, eine Matrix, oder es bildet nur im Bereich der Berührungsstellen der Kernaltikel Klebepunkte, durch die diese in regelmäßiger Anordnung fixiert werden. (Das Schalenmaterial kann daher auch synonym als Matrixmaterial oder Matrixphase bezeichnet werden.) Die in der durch Verfilmung der Schale der Kern/Schale-Partikel gebildeten Matrix regelmäßig angeordneten Kerne bilden ein Beugungsgitter, das Interferenzerscheinungen hervorruft und dadurch zu sehr interessanten Farbeffekten führt.

[0027] Die Kerne der erfindungsgemäßen Kern/Schale-Partikel haben im wesentlichen sphärische, vorzugsweise kugelförmige, Gestalt. Sie bilden bei der Verflüssigung oder Erweichung des Schalenmaterials während der Verfilmung die genannten makroskopischen Domänen kristallähnlicher Struktur aus. In vielen Fällen ordnen sich die Kerne in dieser Struktur in einer dichten Kugelpackung an.

[0028] Die Kerne der erfindungsgemäßen Kern/Schale-Partikel haben eine Teilchengröße von 100 bis 700 nm, vorzugsweise von 150 bis 500 nm, insbesondere von 200 bis 400 nm. Vorzugsweise weisen sie eine monodisperse Verteilung auf, d.h. sie liegen in einer engen Teilchengrößenverteilung, vor.

[0029] Zur Charakterisierung der Teilchengrößenverteilung dient der Polydispersitäts-Index P.I., der durch die folgende Formel definiert ist:

$$P.I. = (D_{90} - D_{10})/D_{50}$$

[0030] In dieser Formel bedeuten D_{90} , D_{50} und D_{10} die Teilchendurchmesser, bei denen das Integral der Verteilungsfunktion $dG = f(D)dD$, worin G die Polymermasse, D der Teilchendurchmesser ist, die Werte 0,9 (= 90 Gew.-%), 0,5 (= 50 Gew.-%) bzw. 0,1 (= 10 Gew.-%) der Gesamtmasse der Polymersubstanz erreicht.

[0031] Die Figur veranschaulicht diesen Zusammenhang. Sie zeigt in einem Koordinatensystem, auf dessen Abszisse die Teilchengrößen (D) und auf dessen Ordinate die Massenanteile (G) der jTeilchen gegebener Größe aufgetragen sind, gestrichelt die Kurve der Verteilungsfunktion der Teilchengrößen einer Polymerdispersion.

[0032] Ferner zeigt sie im gleichen Koordinatensystem die ausgezogene Kurve des Integrals der Verteilungsfunktion, auf der die Punkte für 10, 50 und 90 % Massenanteil sowie die dazugehörigen Punkte D_{10} , D_{50} und D_{90} der Teilchendurchmesser durch Kreuze markiert sind.

[0033] Mit enger werdender Teilchengrößenverteilung nähert sich der Wert des P.I. dem Wert Null, je breiter d.h. polydisperser die Teilchengrößenverteilung ist, desto größer wird der P.I.

[0034] Die Teilchengrößenverteilung kann in an sich bekannter Weise, z.B. mit Hilfe einer analytischen Ultrazentrifuge, (siehe z.B. W.Mächtle, Makromol.Chem. 185 (1984), S. 1025-1039) bestimmt, und aus den erhaltenen Werten der P.I.-Wert berechnet werden.

[0035] Alternativ können die Teilchengrößen auch mit einem die Lichtstreuung der Dispersionen ausnutzenden kommerziellen Gerät, z.B. dem "Autosizer 2C" der Fa. MALVERN, England, bestimmt werden. Die nach den beiden Methoden erhaltenen Werte für die Polydispersitäts-Kennzahlen sind zwar nicht direkt miteinander vergleichbar, eignen sich aber beide zur Charakterisierung der Partikelverteilung von Polymerdispersionen. Für die vorliegende Erfindung geeignete Kernaltikel weisen P.I.-Werte unterhalb 0,4, vorzugsweise unterhalb 0,3, insbesondere unterhalb 0,2 auf.

[0036] Die Materialien von Kern und Schale können, sofern sie den oben angegebenen Bedingungen genügen, anorganischen, organischen oder auch metallischen Charakter haben oder es können Hybridmaterialien sein.

[0037] Im Hinblick auf die Möglichkeit, die erfindungsrelevanten Eigenschaften der Kerne der erfindungsgemäßen Kern/Schale-Partikel nach Bedarf zu variieren ist es jedoch zweckmäßig, daß die Kerne ein oder mehrere Polymere und/oder Copolymeren (Kern-Polymeren) enthalten oder daß sie aus solchen Polymeren bestehen.

[0038] Vorzugsweise enthalten die Kerne ein einziges Polymer oder Copolymer. Aus dem gleichen Grund ist es zweckmäßig, daß auch die Schale der erfindungsgemäßen Kern/Schale-Partikel ein oder mehrere Polymere und/oder Copolymeren (Schale-Polymer; Matrix-Polymer) oder Polymer-Vorprodukte und gegebenenfalls Hilfs- und Zusatzstoffe enthält, wobei die Zusammensetzung der Schale so gewählt werden kann, daß sie in nichtquellender Umgebung bei Raumtemperatur im wesentlichen formbeständig und klebfrei ist.

[0039] Sofern das Schalenmaterial Hilfs- und/oder Zusatzstoffe enthält, beträgt ihr Anteil am Schalegewicht bis zu 40 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 20 Gew.-%, insbesondere 5 bis 20 Gew.-%.

[0040] Vorzugsweise bestehen Kern und Schale der erfindungsgemäßen Partikel aus den oben angegebenen Bestandteilen in den angegebenen Mengenanteilen.

[0041] Die Summe der für einzelne Komponenten einem Bezugssystem (z.B. "Kernmaterial" oder "Schalenmaterial") angegebenen Prozentanteile beträgt selbstverständlich für jede individuelle Bezugsmischung 100 %.

[0042] Mit der Verwendung von Polymersubstanzen als Kern- und Schalenmaterial gewinnt der Fachmann die Freiheit relevante Eigenschaften, wie z.B. ihre Zusammensetzung, die Teilchengröße, die mechanischen Daten, den Brechungsindex, die Glasübergangstemperatur, den Schmelzpunkt und das Gewichtsverhältnis von Kern:Schale und damit auch die anwendungstechnischen Eigenschaften der Kern/Schalepartikel festzulegen, die sich letztlich auch auf

die Eigenschaften der daraus hergestellten Effektfarbstoffe auswirken.

[0043] Polymere und/oder Copolymeren, die in dem Kernmaterial enthalten sind oder aus denen es besteht, sind hochmolekulare Verbindungen, die der oben für das Kernmaterial gegebenen Spezifikation entsprechen. Geeignet sind sowohl Polymerate und Copolymerate polymerisierbarer ungesättigter Monomerer als auch Polykondensate und 5 Copolykondensate von Monomeren mit mindestens zwei reaktiven Gruppen, wie z.B. hochmolekulare aliphatische, aliphatisch/aromatische oder vollaromatische Polyester, Polyamide, Polycarbonate, Polyharnstoffe und Polyurethane, aber auch Aminoplast- und Phenoplast-Harze, wie z.B. Melamin/Formaldehyd-, Harnstoff/Formaldehyd und Phenol/Formaldehyd-Kondensate.

[0044] Zweckmäßigerverweise sind die Polymeren des Kernmaterials vernetzte (Co-)Polymere, da diese am besten der 10 Forderung nach geringer Quellbarkeit gerecht werden. Außerdem begünstigen sie die Ausbildung von Kern/Schale-Strukturen bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Kern/Schale-Partikel. Diese vernetzten Polymeren können entweder bereits im Verlauf der Polymerisation bzw. Polykondensation oder Copolymerisation bzw. Copolykondensation vernetzt worden sein oder sie können nach Abschluß der eigentlichen (Co-)Polymerisation bzw. (Co-)Polykondensation 15 in einem gesonderten Verfahrensschritt nachvernetzt worden sein.

[0045] Eine detaillierte Beschreibung der chemischen Zusammensetzung geeigneter Polymeren folgt weiter unten.

[0046] Um den erfindungsgemäßen Kern/Schale-Partikeln ein möglichst breites Anwendungsspektrum zu vermitteln ist es zweckmäßig, wenn auch das Schalenmaterial ein oder mehreren Polymeren und/oder Copolymeren enthält oder 20 daraus besteht. Insbesondere aus wirtschaftlichen Gründen ist es vorteilhaft, wenn das Schalenmaterial ein Polymer enthält oder daraus besteht.

[0047] Für das Schalenmaterial eignen sich, wie für das Kernmaterial, im Prinzip Polymere der oben bereits genannten Klassen, sofern sie so ausgewählt bzw. aufgebaut werden, daß sie der oben für die Schalepolymeren gegebenen Spezifikation entsprechen.

[0048] Das bedeutet, daß sie einen von den Kernpolymeren deutlich abweichenden Brechungsindex haben müssen, d.h. daß bei Einsatz hochbrechender Kernpolymere niedrig brechende Schalepolymere eingesetzt werden müssen und 25 umgekehrt. Ferner sollen sie nicht dazu tendieren, die Kerne anzuquellen oder aufzulösen.

[0049] Eine weitere Forderung an die Schalepolymeren besteht darin, daß sie sich entweder durch unzersetzes Schmelzen - gegebenenfalls unter Mitwirkung von in der Schale enthaltenen oder den Kern/Schale-Partikel-Pulvern vor der Verwendung gesondert zugesetzten Hilfs- und/oder Zusatzstoffen durch einfache Maßnahmen erweichen oder verflüssigen lassen oder daß sie sich aus Polymer-Vorstufen (Präpolymeren, Monomeren), die Bestandteile eines 30 erweichbaren oder verflüssigbaren Schalenmaterials sind, erzeugen lassen. Dabei muß, wie oben bereits dargelegt, die Erweichung oder Verflüssigung so weit gehen, daß die Kerne der Kern/Schale-Partikel zumindest Domänen regelmäßiger Anordnung ausbilden können.

[0050] Präpolymere im Sinne dieser Erfindung sind Polymere niederen oder mittleren Polymerisationsgrades, die durch Weiterkondensation oder Vernetzung in die gewünschten Polymeren überführt werden können.

[0051] Allerdings ist es für viele Anwendungen der erfindungsgemäßen Pulver, insbesondere für die Herstellung von Effektfarbstoffen oder schützenden Überzügen, zweckmäßig und erwünscht, wenn auch die Schale ein Polymermaterial enthält oder daraus besteht, das nach der Ausbildung der kontinuierlichen oder der die Kerne punktförmig verbindenden Matrix, d.h. nach der "Filmbildung", eine geringe Löslichkeit bzw. Anquellbarkeit in organischen Lösungsmitteln und/oder Wasser aufweist. Für besonders wertvolle Anwendungen der erfindungsgemäßen Pulver, z.B. für die Herstellung 35 von hochstabilen Pigmenten oder von dekorativen und/oder schützenden Beschichtungen, ist es daher bevorzugt, auch die Polymeren der Schale zu vernetzen.

[0052] Diese Vernetzung kann über die gleichen polyfunktionellen Monomeren erfolgen wie bei den Kernpolymeren unter Berücksichtigung der erforderlichen Brechungsunterschiede.

[0053] Die Vernetzungsstufen - eine detaillierte Beschreibung folgt weiter unten - können Bestandteil des Schalenmaterials sein, sie können dem Kern/Schale-Partikel-Pulver vor seiner Verwendung, d.h. vor der Verfilmung, gesondert 40 zugesetzt werden, oder sie können nachträglich, im Anschluß an die Verfilmung appliziert werden (Nachvernetzung).

[0054] Günstig für gewisse Anwendungen, wie z.B. zur Herstellung von Beschichtungen oder Farbfolien ist es, wenn das Polymermaterial der die Matrixphase bildenden Schale der erfindungsgemäßen Kern/Schale-Partikel ein elastisch deformierbares Polymer ist, z.B. ein Polymerisat mit niedriger Glasübergangstemperatur.

[0055] In diesem Fall kann man es erreichen, daß die Farbe einer Schicht des erfindungsgemäßen Farbstoffs bei 45 Dehnung und Stauchung variiert. Interessant für die Anwendung sind auch solche erfindungsgemäßen Kern/Schale-Partikel, die bei der Verfilmung zu Effektfarbstoffen führen, die einen Dichroismus zeigen.

[0056] Polymere, die den Spezifikationen für ein Matrixmaterial genügen, finden sich ebenfalls in den Gruppen der Polymerate und Copolymerate polymerisierbarer ungesättigter Monomerer als auch der Polykondensate und Copolykondensate von Monomeren mit mindestens zwei reaktiven Gruppen, wie z.B. der hochmolekularen aliphatischen, 50 aliphatisch/aromatischen oder vollaromatischen Polyester und Polyamide, aber auch der Aminoplast- und Phenoplast-Harze, wie z.B. der Melamin/Formaldehyd-, Harnstoff/Formaldehyd und Phenol/Formaldehyd-Kondensate, die unter starker Vernetzung beim Trocknen weiter kondensieren. Analoges gilt für Epoxidharze, bestehend beispielsweise aus

Mischungen von Polyepoxiden und Polyaminen oder Polyolen, die sich beim Trocknen zu harzartigen Massen verfestigen.

[0057] Zur Herstellung von Epoxidharzen werden üblicherweise Epoxid-Präpolymerisate, die beispielsweise durch Reaktion von Bisphenol A oder anderen Bisphenolen, Resorein, Hydrochinon, Hexandiol oder anderen aromatischen oder aliphatischen Di- oder Polyolen oder Phenol-Formaldehyd-Kondensaten oder deren Mischungen untereinander mit Epichlorhydrin, Dicyclopentadien-diepoxid oder anderen Di- oder Polyepoxiden erhalten werden, mit weiteren zur Kondensation befähigten Verbindungen direkt oder in Lösung vermischt und aushärten gelassen.

[0058] Unter Berücksichtigung der obigen Bedingungen für die Eigenschaften der Schalepolymeren (= Matrixpolymere) sind für ihre Herstellung im Prinzip ausgewählte Bausteine aus allen Gruppen organischer Filmbildner geeignet.

[0059] Schalepolymere, die in organischen Lösemitteln löslich oder zumindest gut quellbar sind, und die daher mit Vorteil als Filmbildner für durch Aufrocknen bindende Matrices eingesetzt werden, sind beispielsweise modifizierte oder nicht zu hochmolekulare Polyester, Zelluloseester wie Zellulose-acetobutyrat, Polyurethane, Silikone, polyether- oder polyestermodifizierte Silikone.

[0060] Einige weitere Beispiele mögen die breite Palette der für die Herstellung der Schale geeigneten Polymeren veranschaulichen.

Fall 1: Soll das Kernmaterial hochbrechend sein, die Matrix niedrig brechend, so eignen sich für die Schale beispielweise UF-Harze, trocknende und verfilmende Polymerdispersionen, Polymerisate wie Polyethylen, Polypropylen, Polyethylenoxid, Polyacrylate, Polymethacrylate, Polybutadien, Polymethylmethacrylat, 20 Polytetrafluorethylen, Polyoxymethylen, Polyester, Polyamide, Polyepoxide, Polyurethan, Kautschuk, Polyacrylnitril und Polysopren.

Fall 2: Soll das Kernmaterial niedrig brechend sein, die Matrix hochbrechend, so eignen sich für die Schale beispielweise Polymerisate mit vorzugsweise aromatischer Grundstruktur wie Polystyrol, Polystyrol-Copolymerisate wie z.B. SAN, aromatisch-aliphatische Polyester und Polyamide, aromatische Polysulfone und Polyketone, PF- und MF-Harze, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid sowie bei geeigneter Auswahl eines hochbrechenden Kernmaterials auch Polyacrylnitril oder Polyurethan.

[0061] Wie oben bereits dargelegt, können die erfindungsgemäßen Kern/Schale-Partikel, wenn es technisch vorteilhaft ist, im Schalenmaterial Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten. Sie dienen der optimalen Einstellung der für die Anwendung und Verarbeitung gewünschten bzw. erforderlichen anwendungstechnischen Daten, bzw. Eigenschaften. Beispiele für derartige Hilfs- und/oder Zusatzstoffe sind Weichmacher, Filmbildungshilfsmittel, Verlaufmittel, Füllmittel, Schmelzhilfsmittel, Haftmittel, Trennmittel, Auftragshilfsmittel, Mittel zur Viskositätsmodifizierung, z.B. Verdicker.

[0062] Besonders empfehlenswert sind Zusätze von Filmbildungshilfsmitteln und Filmmodifizierungsmitteln auf der Basis von Verbindungen der allgemeinen Formel HO-C_nH_{2n}-O-(C_nH_{2n}-O)_mH, worin n eine Zahl von 2 bis 4, vorzugsweise 2 oder 3, und m eine Zahl von 0 bis 500 ist. Die Zahl n kann innerhalb der Kette variieren und die verschiedenen Kettenglieder können in statistischer oder in blockweiser Verteilung eingebaut sein. Beispiele für derartige Hilfsmittel sind Ethylenglycol, Propylenglycol, Di-, Tri- und Tetraethylenglycol, Di-, Tri- und Tetrapropylenglycol, Polyethylenoxide, Polypropylenoxid und Ethylenoxid/Propylenoxid-Mischpolymere mit Molgewichten bis ca. 15000 und statistischer oder blockartiger Verteilung der Ethylenoxid und Propylenoxid-Baugruppen.

[0063] Auch gegebenenfalls organische oder anorganische Lösungs-, Dispergier- oder Verdünnungsmittel, die beispielweise die offene Zeit der Formulierung, d.h. die für ihren Auftrag auf Substrate zur Verfügung stehende Zeit, verlängern, Wachsen oder Schmelzkleber sind als Additive möglich.

[0064] Gewünschtenfalls können den Polymerisaten, insbesondere dem Schalenmaterial, auch Stabilisatoren gegen UV-Strahlung und Wettereinflüsse zugesetzt werden. Hierzu eignen sich z.B. Derivate des 2,4-Dihydroxybenzophenons, Derivate des 2-Cyan-3,3'-diphenylacrylats, Derivate des 2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenons, Derivate des o-Hydroxyphenyl-benztriazols, Salicylsäureester, o-Hydroxyphenyl-s-triazine oder sterisch gehinderte Amine. Auch diese Stoffe können einzeln oder als Gemische eingesetzt werden.

[0065] Die Gesamtmenge der zur Einstellung optimaler Eigenschaften gegebenenfalls einzusetzenden Hilfs- und/oder Zusatzstoffe kann, muß aber nicht, Bestandteil des Schalenmaterials der Kern/Schale-Partikel sein. Vielmehr können die Hilfs- und/oder Zusatzstoffe auch ganz oder teilweise den Kern/Schale-Partikel-Pulvern gesondert, z.B. nachträglich, zugesetzt werden. Dieser Zusatz kann entweder unmittelbar vor der Verwendung beim Verarbeiter der erfindungsgemäßen Kern/Schale-Partikel, oder bereits beim Hersteller erfolgen, so daß dem Verarbeiter ohne weiteres verarbeitbare Zubereitungen der erfindungsgemäßen Kern/Schale-Partikel geliefert werden.

[0066] Die Gesamtmenge der Hilfs- und/oder Zusatzstoffe beträgt bis zu 40 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 30 Gew.-%, insbesondere 5 bis 20 Gew.-% des Gewichts der Zubereitung.

[0067] Diese Zubereitungen sind ebenfalls ein Gegenstand dieser Erfindung. Sie können auch zusätzliche Monomere oder Präpolymere enthalten, die nach Art und Mengenanteil so ausgewählt werden, daß sie durch (Co-)Polymerisation

in die oben beschriebenen Matrixpolymeren überführt werden können. Gewünschtenfalls können die Zubereitungen auch zusätzliche fertige, gegebenenfalls sogar vernetzte, Matrixpolymere enthalten. Diese Zusätze können bei der Verfilmung der Schale der Kern/Schale-Partikel zusätzliche Matrixmasse beisteuern.

5 [0068] Das Matrixpolymer, gegebenenfalls in der Mischung mit Hilfs- und/oder Zusatzstoffen, kann unter den Bedingungen der Verfilmung auf dem Substrat soweit verformt werden, z.B. durch Verflüssigung, Erweichung oder visco-elastische Plastifizierung, daß die Ausbildung von Domänen regelmäßiger Anordnung von Kemptikeln nicht behindert wird und daß sich eine zusammenhängende Matrix oder ein System von Fixierungspunkten zwischen den Kemptikeln ausbildet.

10 [0069] Enthält eine Zubereitung auch vernetzend wirkende Substanzen oder funktionelle Gruppen, so können diese durch besondere Maßnahmen, z.B. thermisch durch Erwärmung, photochemisch durch Bestrahlung mit aktinischer, vorzugsweise elektromagnetischer, Strahlung, durch Zusatz radikalischer oder kationischer Initiatoren oder - bei Vernetzern, die über eine Kondensations- oder Additionsreaktion wirken - mittels Reaktionsbeschleunigern aktiviert werden.

15 [0070] Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können, je nach der Art und der Menge der in ihnen enthaltenen Hilfs- und/oder Zusatzstoffe, bei Raumtemperatur fest oder flüssig sein, wobei die flüssigen, wie unten näher ausgeführt, bevorzugt sind.

20 [0071] Feste Zubereitungen umfassen 70 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 80 bis 95 Gew.-%, erfindungsgemäße Kern/Schale-Partikel und 30 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 5 Gew.-%, eines bei Normaltemperatur festen Substanzgemisches aus Hilfsmitteln und/oder Zusatzstoffen.

25 [0072] Bedingt durch die beim Verarbeiter der erfindungsgemäßen Kern/Schale-Partikel vorhandenen Auftragseinrichtungen können bei Raumtemperatur oder bei der Auftragstemperatur feste oder aber flüssige oder pastöse, streich-, spritz- und/oder gießfähige Zubereitungen bevorzugt werden. Letztere haben den Vorzug, daß sie mit einfachen Hilfsmitteln gleichmäßig auf Substrate aufgetragen werden können.

30 [0073] Flüssige oder pastöse Zubereitungen der erfindungsgemäßen Kern/Schale-Partikel können formuliert werden, indem man oben beschriebenen Zubereitungen, soweit sie bei Raum- bzw. Auftragstemperatur fest sind, flüssige oder niedrig schmelzende, inerte, organische oder anorganische, Lösungs-, Verdünnungs- oder Dispergiermittel, zusetzt, vorzugsweise solche, die auch für die Formulierung von Anstrichstoffen angewendet werden. Beispiele für solche verflüssigenden Zusätze sind Alkane mittlerer Kettenlänge, niedrig siedende aromatische Kohlenwasserstoffe, niedere Alkohole, Ester niederer Carbonsäuren mit niederen Alkanolen, Wasser oder Mischungen derartiger Substanzen.

35 [0074] Auch solche, zusätzlich Lösungs-, Verdünnungs- oder Dispergiermittel enthaltende flüssige oder pastöse Zubereitungen der erfindungsgemäßen Kern/Schale-Partikel sind ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

40 [0075] Die gegebenenfalls erst bei erhöhter Temperatur flüssige Phase dieser Zubereitungen kann auch noch weitere Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten, wie z.B. Verdicker, Dispersionsstabilisatoren, Verlaufsmittel und andere anwendungs-technisch erforderliche oder erwünschte Hilfsmstoffe.

45 [0076] Die erfindungsgemäßen flüssigen oder pastösen Zubereitungen der erfindungsgemäßen Kern/Schale-Partikel umfassen 5 bis 75 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 65 Gew.-%, insbesondere 20 bis 50 Gew.-% eines Kern/Schale-Partikel des Anspruchs 1 und 95 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 90 bis 35 Gew.-%, insbesondere 80 bis 50 Gew.-% eines bei Normaltemperatur oder erst bei erhöhter Temperatur flüssigen Substanzgemisches aus Lösungs-, Dispergier- oder Hilfsmitteln und/oder Zusatzstoffen. Ein bevorzugtes Dispergiermittel ist Wasser.

50 [0077] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der oben beschriebenen, erfindungsgemäßen Kern/Schale-Partikel. Bei diesem Verfahren werden Partikel aus Kernpolymeren mit Monomeren oder Präpolymeren der Schalepolymeren in einem inerten, flüssigen Reaktionsmedium, vorzugsweise in Gegenwart von Schutzkolloiden und/oder Emulgatoren, homogenisiert und die Polymer-Vorstufen an- oder auspolymert. Dabei werden die Polymerisationsbedingungen so eingestellt, daß die den Schalepolymeren oder - Polymer-Vorprodukte sich auf den Kemptikeln abscheiden. Die Monomeren und/oder Präpolymeren werden nach Menge und Art so ausgewählt werden, daß das Schalenmaterial verfilmbar ist, der Kern unter den Bedingungen der Verfilmung der Schale im wesentlichen formbeständig ist, der Kern durch das Schalenmaterial nicht oder nur in sehr geringem Ausmaß quellbar ist, und ein Unterschied zwischen dem Brechungsindex des Kemmaterials und dem der bei Verfilmung des Schalenmaterials gebildeten Matrix besteht.

55 [0078] Das flüssige Reaktionsmedium, in dem die Polymerisation oder Copolymerisation ausgeführt wird, besteht aus den bei Polymerisationen, insbesondere bei Verfahren der Emulsionspolymerisation, eingesetzten Lösungs-, Dispergier- oder Verdünnungsmitteln. Hierbei wird die Auswahl so getroffen, daß die zur Homogenisierung der Kemptikeln und Schale-Vorprodukte eingesetzten Emulgatoren eine ausreichende Wirksamkeit entfalten können und daß in dem Reaktionsmedium ausreichende Unterschiede von Solvation und Löslichkeit zwischen den Schalepolymeren und ihren Vorprodukten bestehen. Günstig als flüssiges Reaktionsmedium zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens sind wässrige Medien, insbesondere Wasser.

[0079] Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist darauf zu achten, daß die Monomeren und Präpolymeren, die bei der Polymerisation die Schale bilden sollen, keine separaten Polymerpartikel ausbilden, sondern

bevorzugt sich tatsächlich als Schale auf den Kemptikeln abscheiden. Die Auswahl des Reaktionsmediums und der Reaktanten und Zusätze beeinflußt die Abscheidung der Schalepolymeren auf den Kernpartikeln. Günstig für die Schalebildung ist es, wenn die Löslichkeiten der Polymeren im Reaktionsmedium deutlich geringer ist als die der Vorprodukte, wenn die Solvationsneigung - im wäßrigen Reaktionsmedium die Hydrophilie - der Vorprodukte der Schalepolymeren größer als oder wenigstens etwa gleich ist wie die der Kopolymer-Vorprodukte. Eine hohe Konzentration der Kernpartikel und eine ausreichende Menge des Emulgators begünstigen die Schalebildung. Die Temperatur und Art und Menge des Initiators können die Schalebildung ebenfalls beeinflussen. Weiterhin ist es günstig, die Beweglichkeit der Polymerketten des Kernmaterials niedrig zu halten, um die Interdiffusion der Polymermaterialien und Vorprodukte nach Möglichkeit zu unterdrücken. Besonders vorteilhaft ist es daher, die Kopolymeren zu vernetzen.

[0080] Weiterhin ist es besonders vorteilhaft und zweckmäßig, die für die Schalebildung vorgesehenen Monomeren oder Präpolymeren dem Polymerisationsansatz möglichst langsam zuzusetzen, so daß ihre Konzentration im Reaktionsgemisch zu jeder Zeit möglichst niedrig liegt (sogenannte "starved feed"- Bedingungen).

[0081] Sollen bei dem erfindungsgemäßen Verfahren Kern/Schale-Partikel erzeugt werden, deren Schale weitgehend frei ist von niedermolekularen Substanzen, so werden dem Polymerisationsansatz außer den für den Ablauf der Polymerisationsreaktion und für die gleichmäßige Ausbildung des Partikelmantels unbedingt erforderlichen Substanzen keine weiteren Hilfs- und Zusatzstoffe zugefügt.

[0082] Die Polymerisation kann bis zur vollständigen Polymerisation aller polymerisierbarer Bestandteile geführt werden, oder sie kann vorher abgebrochen werden, wenn man Kern/Schale-Partikel herstellen will, die in der Schale noch Präpolymere enthalten. Vorzugsweise werden die Polymer-Vorstufen des Schalepolymers vollständig auspolymerisiert.

[0083] Die erhaltenen Kern/Schale-Partikel können in an sich bekannten Weise, isoliert werden, beispielsweise durch Entfernen des flüssigen Reaktionsmediums. Die so hergestellten Kern/Schalepartikel bilden in der Regel Aggregate, im Falle der Sprührocknung mikroskopische Partikel mit hoher Kugelsymmetrie, auf deren Oberfläche sich eine überraschend regelmäßige, kristallgitterartige Anordnung der erfindungsgemäßen Kern/Schale-Partikel zeigt.

[0084] Die nach Abschluß oder Abbruch der Polymerisationsreaktion erhaltenen Reaktionsgemische können auch unmittelbar, d.h. ohne Isolierung der Kern/Schale-Partikel, weiterverarbeitet werden. Sie stellen dann Zubereitungen dar, die als Hilfs- und/oder Zusatzstoffe lediglich die eingesetzten Emulgatoren und das flüssige Reaktionsmedium enthalten. Gewünschterfalls ist auch eine teilweise Entfernung des Reaktionsmediums möglich, wodurch der Gehalt der Zubereitung an Kern/Schale-Partikeln nach Bedarf erhöht werden kann.

[0085] Die bei dem oben beschriebenen Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Kern/Schale-Partikel vorzulegenden Kopolymer-Partikel können in einem separaten Polymerisationsprozess vorgefertigt worden sein.

[0086] Besonders ökonomisch ist es allerdings, das Verfahren in einem Zweistufen-Eintopf-Prozess ausgeführt wird, wobei in dem ersten Reaktionsschritt aus den ausgewählten Polymer-Vorstufen (Monomeren und/oder Präpolymeren) die Kopolymer-Partikel hergestellt werden und anschließend, ohne Isolierung der Kerupartikel, dem Ansatz die für die Schalebildung erforderlichen Polymer-Vorprodukte und gegebenenfalls Hilfs- und Zusatzstoffe zugefügt werden und dann wie oben beschrieben weitergearbeitet wird.

[0087] Durch Abtrennung des flüssigen Reaktionsmediums können die Hilfs- und/oder Zusatzstoffe enthaltenden Kern/Schale-Partikel oder Zubereitungen isoliert werden. Je nach der Art und der Menge der zugesetzten Hilfs- und/oder Zusatzstoffe werden auf diese Weise feste, pastöse oder flüssige Zubereitungen erhalten.

[0088] Zur gezielten Herstellung fester Zubereitungen wird die Polymerisation der Schalepolymeren in Gegenwart aller oder eines Teils der in der Zubereitung enthaltenen Hilfs- und/oder Zusatzstoffe und gegebenenfalls Dispergier- oder Verdünnungsmittel ausgeführt wird, oder daß diese ganz oder teilweise während oder nach Abschluß der Polymerisation zugefügt werden, wobei die Zusätze so gewählt werden, daß ihre Mischung fest ist, und daß nach Abschluß der Polymerisation das inerte Reaktionsmedium entfernt wird.

[0089] Sollen flüssige oder pastöse Zubereitungen hergestellt werden, so kann man entweder die Abtrennung des flüssigen Reaktionsmediums ganz oder teilweise unterlassen oder man kann, falls bei dessen Abtrennung eine feste Zubereitung entsteht, nachträglich wieder ein wunschgemäßes Lösungs-, Dispergier- oder Verdünnungsmittel in der erforderlichen Menge zusetzen.

[0090] Generell erfolgt die Herstellung der pastösen oder fluiden Zubereitungen der erfindungsgemäßen Kern/Schale-Partikel, indem die Polymerisation der Schalepolymeren in Gegenwart aller oder eines Teils der in der Zubereitung enthaltenen Hilfs- und/oder Zusatzstoffe und gegebenenfalls Dispergier- oder Verdünnungsmittel ausgeführt wird, oder daß diese ganz oder teilweise während oder nach Abschluß der Polymerisation zugefügt werden, wobei die Zusätze so gewählt werden, daß ihre Mischung eine fluide oder pastöse Konsistenz hat, und daß nach Abschluß der Polymerisation gegebenenfalls das inerte Reaktionsmedium ganz oder teilweise entfernt wird.

[0091] Ein ökonomisch besonders günstiger Sonderfall bei der Herstellung fluider oder pastöser Zubereitungen liegt dann vor, wenn das inerte flüssige Reaktionsmedium gleichzeitig als Dispergier- und Verdünnungsmittel in der fluiden oder pastösen Zubereitung dient und nach Abschluß der Polymerisation zumindest nicht vollständig entfernt wird. Selbstverständlich können auch die erfindungsgemäßen festen Zubereitungen der erfindungsgemäßen Kern/Schale-Partikel durch Zusatz von Lösungs-, Verdünnungs- oder Dispergiermitteln in die fluiden oder pastösen Zubereitungen

überführt werden.

[0092] Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Kern/Schale-Partikel und ihren Zubereitungen wird das inerte Reaktionsmedium vorzugsweise durch Gefriertrocknung oder durch Sprühtrocknung, oder im Falle von bereits applizierten Zubereitungen durch Vakuumverdampfung entfernt.

5 [0093] Für die Ausführung der Erfindung sind für den Kern und die Schale Materialien, vorzugsweise Polymermaterialien, erforderlich, die sich bezüglich ihres Brechungsindex deutlich unterscheiden, die folglich gezielt entweder auf einen relativ hohen oder auf einen relativ niedrigen Brechungsindex eingestellt worden sind.

10 [0094] Darüberhinaus sind die oben bezeichneten Anforderungen an chemische Beständigkeit und physikalisches Verhalten zu stellen: Keine oder möglichst geringe gegenseitige Penetration von Kern- und Schalenmaterial (d.h. keine oder möglichst geringe Quellung) keine chemischen Reaktionen mit den Inhalten der erfindungsgemäßen Farbmittel und Umgebungsbestandteilen wie z.B. Auflösung oder Hydrolyse. Die Schalenpolymere müssen zur Anwendung der erfindungsgemäßen Kern/Schale-Partikel verformbar, sollen aber nach der Matrixbildung möglichst inert sein. Solche Polymere können in an sich bekannter Weise durch Polymerisation, Polykondensation oder Polyaddition polymerisierbarer und/oder copolymerisierbarer bzw. (co-)kondensierbarer oder zu Polyadditionsreaktionen fähiger Monomeren oder durch Höherpolymerisation bzw. Nachkondensation oder Vernetzung von Polymeren oder Oligomeren Verbindungen hergestellt werden.

15 [0095] Die Herstellung der Polymerate für den Kern und die Schale ist nicht auf ein bestimmtes Verfahren beschränkt. Es können vielmehr alle bekannten Verfahren zur Polymerherstellung herangezogen werden. Vorzugsweise setzt man die Verfahren der Emulsionspolymerisation, der Suspensionspolymerisation, der Microemulsionspolymerisation, oder der Microsuspensionspolymerisation ein, die sich der radikalischen Polymerisation bedienen. Sie bieten den Vorteil, nicht empfindlich gegen Feuchtigkeit zu sein.

20 [0096] Zur Auslösung der Polymerisation eignen sich Polymerisationsinitiatoren, die entweder thermisch oder photochemisch zerfallen, Radikale bilden, und so die Polymerisation auslösen. Dabei sind unter den thermisch aktivierbaren Polymerisationsinitiatoren solche bevorzugt, die zwischen 20 und 180°C, insbesondere zwischen 50 und 80°C zerfallen.

25 [0097] Besonders bevorzugte Polymerisationsinitiatoren sind Peroxide wie Dibenzoylperoxid Di-tert.-Butylperoxid, Perester, Percarbonate, Perketale, Hydroperoxide, aber auch anorganische Peroxide wie H₂O₂, Salze der Peroxoschwefelsäure und Peroxo-dischweifelsäure Azoverbindungen, Boralkylverbindungen sowie homolytisch zerfallende Kohlenwasserstoffe.

30 [0098] Die Initiatoren und/oder Photoinitiatoren, die je nach den Anforderungen an das polymerisierte Material in Mengen zwischen 0,01 und 15 Gew.-%, bezogen auf die polymerisierbaren Komponenten eingesetzt werden, können einzeln oder, zur Ausnutzung vorteilhafter synergistischer Effekte, in Kombination miteinander angewendet werden.

35 [0099] Auch für die Herstellung von Polykondensationsprodukten sind entsprechende Verfahren beschrieben worden. So ist es möglich, die Ausgangsmaterialien für die Herstellung von Polykondensationsprodukten in inerten Flüssigkeiten zu dispergieren und, vorzugsweise unter Auskreisen niedermolekularer Reaktionsprodukte wie Wasser oder - z.B. bei Einsatz von Dicarbonsäure-di-niederalkylestem zur Herstellung von Polyester- oder Polyamiden - niederen Alkanolen, zu kondensieren.

40 [0100] Polyadditionsprodukte werden analog durch Umsetzung durch Verbindungen erhalten, die mindestens zwei, vorzugsweise drei reaktive Gruppen wie z.B. Epoxid-, Cyanat-, Isocyanat-, oder Isothiocyanatgruppen aufweisen, mit Verbindungen, die komplementäre reaktive Gruppen tragen. So reagieren Isocyanate beispielsweise mit Alkoholen zu Urethanen, mit Aminen zu Harnstoffderivaten, während Epoxide mit diesen Komplementären zu Hydroxyethern bzw. Hydroxyaminen reagieren. Wie die Polykondensationen können auch Polyadditionsreaktionen vorteilhaft in einem inneren Lösungs- oder Dispersiermittel ausgeführt werden.

45 [0101] Es ist auch möglich, aromatische, aliphatische oder gemischte aromatisch-aliphatische Polymere, z.B. Polyester, Polyurethane, Polyamide, Polyharnstoffe, Polyepoxide oder auch Lösungspolymerivate, in einem Dispersiermittel wie z.B. in Wasser, Alkoholen, Tetrahydrofuran, Kohlenwasserstoffen zu dispergieren oder zu emulgieren (Sekundärdispersion) und in dieser feinen Verteilung nachzukondensieren, zu vernetzen und auszuhärteten.

50 [0102] Zur Herstellung der für diese Polymerisations-Polykondensations- oder Polyadditionsverfahren benötigten stabilen Dispersionen werden in der Regel Dispersierhilfsmittel eingesetzt.

55 [0103] Als Dispersierhilfsmittel werden vorzugsweise wasserlösliche hochmolekulare organische Verbindungen mit polaren Gruppen, wie Polyvinylpyrrolidon, Copolymerate aus Vinylpropionat oder -acetat und Vinypyrrolidon, teilverseifte Copolymerate aus einem Acrylester und Acrylnitril, Polyvinylalkohole mit unterschiedlichem Restacetat-Gehalt, Zelluloseether, Gelatine, Blockcopolymera, modifizierte Stärke, niedermolekulare, carbon- und/oder sulfonsäuregruppenhaltigen Polymerate oder Mischungen dieser Stoffe verwendet.

60 [0104] Besonders bevorzugte Schutzhilfsmittel sind Polyvinylalkohole mit einem Restacetat-Gehalt von unter 35, insbesondere 5 bis 39 Mol.-% und/oder Vinylpyrrolidon-Vinylpropionat-Copolymere mit einem Vinylstergehalt von unter 35, insbesondere 5 bis 30 Gew.-%.

65 [0105] Es können nichtionische oder auch ionische Emulgatoren, gegebenenfalls auch als Mischung, verwendet wer-

den. Bevorzugte Emulgatoren sind gegebenenfalls ethoxylierte oder propoxylierte längerkettige Alkanole oder Alkylphenole mit unterschiedlichen Ethoxylierungs- bzw. Propoxylierungsgraden (z.B. Addukte mit 0 bis 50 mol Alkylenoxid) bzw. deren neutralisierte, sulfatierte, sulfonierte oder phosphatierte Derivate. Auch neutralisierte Dialkylsulfobornstein-säureester oder Alkyldiphenyloxid-disulfonate sind besonders gut geeignet.

5 [0106] Besonders vorteilhaft sind Kombinationen dieser Emulgatoren mit den oben genannten Schutzkolloiden, da mit ihnen besonders feinteilige Dispersionen erhalten werden.

[0107] Auch Verfahren zur Herstellung monodisperser Polymerteilchen sind in der Literatur (z.B. R.C.Backus, R.C.Williams, J.Appl. Physics 19, S.1186, (1948)) bereits beschrieben worden und können mit Vorteil insbesondere zur Herstellung der Kernpolymeren eingesetzt werden. Hierbei ist lediglich darauf zu achten, daß die oben angegebenen Teilchengrößen von 0,05 bis 5 µm, vorzugsweise von 0,1 bis 2 µm, insbesondere 0,15 bis 1,0 µm und speziell von 0,2 bis 0,7 µm und eine Polydispersitätsindex von unter 0,6, vorzugsweise von unter 0,4, insbesondere von unter 0,3 resultieren um nach der Orientierung der Kernpartikel ein Gitter zu erhalten, das eine Bragg-Streuung im sichtbaren, nahen UV- oder IR-Bereich ergibt. Anzustreben ist eine möglichst hohe Einheitlichkeit der Polymerisate.

[0108] Für die erforderliche Eigenschaftskombination, wie chemische und mechanische Resistenz, physikalische Daten ist ihre Zusammensetzung und ihr Polymerisations- und/oder Vernetzungsgrad maßgebend. Die Resistenz einer Phase gegen Auflösung oder Anquellen in oder durch die andere Phase kann außer durch Vernetzung der Polymeren auch dadurch herbeigeführt werden, daß man die Monomeren für die Polymeren von Kern und Schale so auswählt, daß man "molekular unverträgliche" Polymere erhält, d.h. daß sie - wie z.B. Öl und Wasser - aufgrund unterschiedlicher δ_{LP} -Werte, d.h. unterschiedlicher Polarität, von Natur aus keine Tendenz zeigen, einander zu durchdringen. Die Löslichkeitsparameter δ_{LP} kennzeichnen die Polarität der betreffenden Verbindungen und sind für viele niedermolekulare Verbindungen und Polymere publiziert worden (Vergl. Brantrup-Immert, "Polymer-Handbook", 3.Auflage, J.Wiley, New York, Kapitel VII). Je größer der Unterschied der δ_{LP} -Werte Werte zwischen Kern- und Schalenpolymer ist, desto geringer ist die Tendenz zu molekularer Vermischung oder Quellung.

[0109] Durch die Einstellung der Reaktionsbedingungen wie Temperatur, Druck, Reaktionsdauer, Einsatz geeigneter Katalysatorsysteme, die in bekannten Weise den Polymerisationsgrad beeinflussen und die Auswahl der zu ihrer Herstellung eingesetzten Monomeren nach Art und Mengenanteil lassen sich gezielt die gewünschten Eigenschaftskombinationen der benötigten Polymeren einstellen.

[0110] Auch die Lichtbrechungseigenschaften der Polymeren werden maßgeblich von der Auswahl der zu ihrer Herstellung eingesetzten Monomeren beeinflußt.

[0111] Monomere, die zu Polymeren mit hohem Brechungsindex führen, sind in der Regel solche, die entweder aromatische Teilstrukturen aufweisen, oder solche, die über Heteroatome mit hoher Ordnungszahl, wie z.B. Halogenatome, insbesondere Brom- oder Jodatome, Schwefel oder Metallionen, verfügen, d.h. über Atome oder Atomgruppierungen, die die Polarisierbarkeit der Polymeren erhöhen.

[0112] Polymere mit niedrigem Brechungsindex werden demgemäß aus Monomeren oder Monomerengemischen erhalten, die die genannten Teilstrukturen und/oder Atome hoher Ordnungszahl nicht oder nur in geringem Anteil enthalten.

[0113] Polykondensate, die sich zur Ausführung der vorliegenden Erfindung eignen, sind beispielsweise insbesondere Polyamide, Polyester, Polyurethane, oder Polycarbonate.

[0114] Geeignete Polyester bestehen überwiegend, in der Regel zu über 80 Gew.%, aus Bausteinen, die sich von aromatischen Dicarbonsäuren und von aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Diolen oder von, vorzugsweise aromatischen Hydroxycarbonsäuren ableiten. Gängige aromatische Dicarbonsäurebausteine sind die zweiwertigen Reste von Benzoldicarbonsäuren, insbesondere der Terephthalsäure und der Isophthalsäure; gängige Diole haben 2-8 C-Atome, wobei das solche mit 2 bis 4 C-Atomen besonders geeignet sind.

[0115] Die genannten Polyamide, Polyharnstoffe, Polyurethane und Polyester können zur Einstellung spezieller Eigenschaftskombinationen durch Mitverwendung von drei- oder höherfunktionalisierten Verbindungen vernetzt oder vorvernetzt werden. Die Vernetzung oder die Vervollständigung einer Vorvernetzung kann auch in einem separaten Schritt im Anschluß an die Polykondensation oder Polyaddition, gegebenenfalls unter Zumischen einer weiteren reaktiven Komponente erfolgen.

[0116] Die Polykondensate können durch die Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen und Kondensationsverfahren in Form von feindispers vorliegenden Polymeren erhalten werden. Sie können aber auch in einem separaten Verfahrensschritt durch Emulgierung in eine disperse Form gebracht werden.

[0117] Besonders vorteilhaft für die Ausführung der vorliegenden Erfindung, und daher bevorzugt, ist der Einsatz von durch radikalische Polymerisation erhaltenen Polymerisaten und Copolymerisaten als Polymere, da durch die breite Palette der zur Verfügung stehenden Monomeren und Vernetzer der Fachmann die Möglichkeit hat, Polymere mit jeder erforderlichen Kombination von Lichtbrechungseigenschaften und chemischer und physikalischer Resistenz herzustellen.

[0118] Eine Übersicht über die Brechungsindices verschiedener gängiger Homopolymerisate findet sich z.B. in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 5. Auflage, Band A21, Seite 169. Beispiele für radikalisch polymerisier-

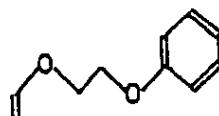
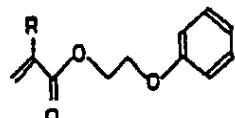
bare Monomere, die zu Polymeren mit hohem Brechungsindex führen sind:

5 Gruppe a): Styrol, im Phenylkern alkylsubstituierte Styrole, α -Methylstyrol, Mono- und Dichlorstyrol, Vinylnaphthalin, Isopropenylnaphthalin, Isopropenylbiphenyl, Vinylpyridin, Isopropenylpyridin, Vinylcarbazol, Vinylanthracen, N-Benzyl-methacrylamid, p-Hydroxymethacrylsäureanilid.

10 Gruppe b): Acrylate, die aromatische Seitenketten aufweisen, wie z.B. Phenyl-(meth)acrylat (=abgekürzte Schreibweise für die beiden Verbindungen Phenylacrylat und Phenylmethacrylat), Phenylvinylether, Benzyl-(meth)acrylat, Benzylvinylether, sowie Verbindungen der Formeln

10

15



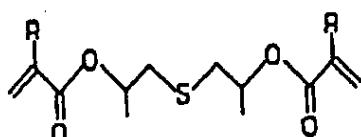
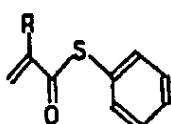
20

[0119] In den obigen und in weiter unten folgenden Formeln sind zur Verbesserung der Übersichtlichkeit und Vereinfachung der Schreibung Kohlenstoffketten nur durch die zwischen den Kohlenstoffatomen bestehenden Bindungen dargestellt. Diese Schreibweise entspricht der Darstellung aromatischer cyclischer Verbindungen, wobei z.B. das Benzol durch ein Sechseck mit alternierend einfachen und Doppelbindungen dargestellt wird.

[0120] Ferner sind solche Verbindungen geeignet, die anstelle von Sauerstoffbrücken Schwefelbrücken enthalten wie z.B.

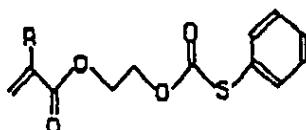
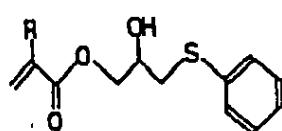
30

35



40

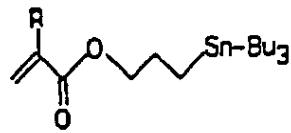
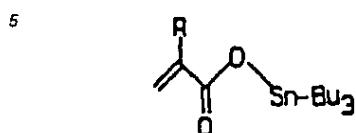
45



50 [0121] In den obigen Formeln steht R für Wasserstoff oder Methyl. Die Phenylringe dieser Monomeren können weitere Substituenten tragen. Solche Substituenten sind geeignet, die Eigenschaften der aus diesen Monomeren erzeugten Polymerisate innerhalb gewisser Grenzen zu modifizieren. Sie können daher gezielt benutzt werden, um insbesondere die anwendungstechnisch relevanten Eigenschaften der erfundungsgemäßen Effektfarbstoffen zu optimieren.

55 [0122] Geeignete Substituenten sind insbesondere CN, Halogen, NO₂, Alkyl mit einem bis zwanzig C-Atomen, Alkoxy mit einem bis zwanzig C-Atomen, Carboxyalkyl mit einem bis zwanzig C-Atomen, Carbonyalkyl mit einem bis zwanzig C-Atomen, oder -OCOO-Alkyl mit einem bis zwanzig C-Atomen. Die Alkylketten dieser Reste können ihrerseits gegebenenfalls substituiert sein oder durch zweibindige Heteroatome oder Baugruppen wie z.B. -O-, -S-, -NH-, -COO-, -OCO- oder -OCOO- in nicht benachbarten Stellungen unterbrochen sein.

[0123] Gruppe c): Monomere, die über Heteroatome verfügen, wie z.B. Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylamid und Methacrylamid oder metallorganische Verbindungen wie z.B.



15 Gruppe d) Eine Erhöhung des Brechungsindex von Polymeren gelingt auch durch Einpolymerisieren Carbonsäuregruppen enthaltender Monomerer und überführung der so erhaltenen "sauren" Polymeren in die entsprechenden Salze mit Metallen höheren Atomgewichts, wie z.B. vorzugsweise mit K, Ca, Sr, Ba, Zn, Pb, Fe, Ni, Co, Cr, Cu, Mn, Sn oder Cd.

[0124] Die oben genannten Monomeren, die einen hohen Beitrag zum Brechungsindex der daraus hergestellten Polymeren leisten, können homopolymerisiert oder untereinander copolymerisiert werden. Sie können auch mit einem gewissen Anteil von Monomeren, die einen geringeren Beitrag zum Brechungsindex leisten, copolymerisiert werden. Solche copolymerisierbaren Monomere mit niedrigerem Brechungsindex-Beitrag sind beispielsweise Acrylate, Methacrylate oder Vinylether oder Vinylester mit rein aliphatischen Resten.

[0125] In bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind zumindest die Kernpolymeren, vorzugsweise die Polymeren von Kern und Schale, vernetzt.

[0126] Für die Vernetzung der Polymerate gilt im Prinzip das oben für die Vernetzung der Polykondensate gesagte.

25 Die Vernetzung kann zugleich mit der Polymerisation erfolgen, oder in einem separaten Schritt an die Polymerisation angeschlossen werden (Nachvernetzung). Eine besondere Form stellt die Vernetzung ohne Zusatzstoffe dar (Selbstvernetzung). Hierbei sind latent vernetzungsfähige, funktionelle Gruppen im Polymer bereits enthalten. Für verschiedene Anwendungen der erfindungsgemäßen Effektfarbmittel ist es vorteilhaft, die Kopolymeren bereits bei der Polymerisation, die Schalenpolymeren nachträglich zu vernetzen.

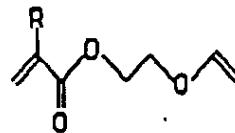
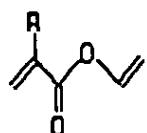
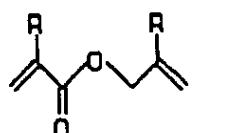
30 [0127] Sind im Polymerisat entsprechende komplementäre Gruppen vorhanden, so können die oben genannten, für die Vernetzung von Polykondensaten geeigneten reaktiven Vernetzer, wie Epoxid-, Cyanat-, Isocyanat-, oder Isothiocyanatgruppen aufweisende Verbindungen, auch für die Vernetzung von Polymerisaten eingesetzt werden.

[0128] Als vernetzende Mittel für radikalisch erzeugte Polymerate können darüberhinaus auch alle bi- oder polyfunktionellen Verbindungen eingesetzt werden, die mit den oben genannten Monomeren copolymerisierbar sind oder die nachträglich mit den Polymeren unter Vernetzung reagieren können.

35 [0129] Im Folgenden sollen Beispiele geeigneter Vernetzer vorgestellt werden, die zur Systematisierung in Gruppen eingeteilt werden:

40 Gruppe 1: Bisacrylate, Bismethacrylate und Bisvinylether von aromatischen oder aliphatischen di- oder Polyhydroxyverbindungen insbesondere von Butandiol (Butandiol-di(meth)acrylat, Butandiol-bis-vinylether), Hexandiol (Hexandiol-di(meth)acrylat, Hexandiol-bis-vinylether), Pentaerythrit, Hydrochinon, Bis-hydroxyphenylmethan, Bis-hydroxyphenylether, Bis-hydroxymethyl-benzol, Bisphenol A oder mit Ethylenoxidspacern, Propylenoxidspacern oder gemischten Ethlenoxid-Propylenoxidspacern.

45 [0130] Weitere Vernetzer dieser Gruppe sind z.B. Di- oder Polyvinylverbindungen wie Divinybenzol oder auch Methylen-bisacrylamid, Triallylcyanurat, Divinylethylenharnstoff, Trimethylolpropan-tri-(meth)acrylat, Trimethylolpropantrivinylether, Pentaerythrit-tetra-(meth)acrylat, Pentaerythrit-tetra-vinylether, sowie Vernetzer mit zwei oder mehreren verschiedenen reaktiven Enden wie z.B. (Meth)allyl-(meth)acrylate der Formeln



55

, worin R Wasserstoff oder Methyl bedeutet.

Gruppe 2: Reaktive Vernetzer, die vernetzend, größtenteils aber nachvernetzend wirken, z.B. bei Erwärmung oder Trocknung, und die in die Kern- bzw. Schalepolymere als Copolymeren einpolymerisiert werden.

5 [0131] Beispiele hierfür sind: N-Methylol-(meth)acrylamid, Acrylamidoglycolsäure sowie deren Ether und/oder Ester mit C₁ bis C₆-Alkoholen, Acetacetoxyethylmethacrylamid (AAEM), Diacetonacrylamid (DAAM), Glycidylmethacrylat (GMA), Methacryloyloxypropyl-trimethoxysilan (MEMO), Vinyl-trimethoxysilan, m-Isopropenyl-benzylisocyanat (TMI).

10 Gruppe 3: Carbonsäuregruppen, die durch Copolymerisation ungesättigter Carbonsäuren in das Polymer eingebaut worden sind, werden über mehrwertige Metallionen brückenartig vernetzt. Als ungesättigte Carbonsäuren werden hierzu vorzugsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäure, und Furnarsäure eingesetzt. Als Metallionen eignen sich Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Pb, Fe, Ni, Co, Cr, Cu, Mn, Sn, Cd. Besonders bevorzugt sind Ca, Mg und Zn.

15 Gruppe 4: Nachvernetzende Additive. Hierunter versteht man bis- oder höherfunktionalisierte Additive, die mit dem Polymer (durch Additions- oder vorzugsweise Kondensationsreaktionen) irreversibel unter Ausbildung eines Netzwerks reagieren. Beispiele hierfür sind Verbindungen, die pro Molekül mindestens zwei der folgenden reaktiven Gruppen aufweisen: Epoxid-, Aziridin-, Isocyanat-Säurechlorid-, Carboimid- oder Carbonylgruppen, ferner z.B. 3,4-Dihydroxy-imidazolinon und dessen Derivate (@Fixapret@-Marken der BASF).

20 [0132] Wie bereits oben dargelegt, benötigen Nachvernetzer mit reaktiven Gruppen wie z.B. Epoxid- und Isocyanatgruppen komplementäre reaktive Gruppen im zu vernetzenden Polymer. So reagieren Isocyanate beispielsweise mit Alkoholen zu Urethanen, mit Aminen zu Harnstoffderivaten, während Epoxide mit diesen komplementären Gruppen zu Hydroxyethern bzw. Hydroxyaminen reagieren.

25 [0133] Unter Nachvernetzung wird auch die photochemische Aushärtung, eine oxydative oder eine luft- oder feuchtigkeitsinduzierte Aushärtung der Systeme verstanden.

[0134] Die oben angegebenen Monomeren und Vernetzer können beliebig und zielgerichtet in der Weise miteinander kombiniert und (co-)polymerisiert werden, daß ein gegebenenfalls vernetztes (Co-)polymerisat mit dem gewünschten Brechungsindex und den erforderlichen Stabilitätskriterien und mechanischen Eigenschaften erhalten wird.

30 [0135] Es ist auch möglich, weitere gängige Monomere, z.B. Acrylate, Methacrylate, Vinylester, Butadien, Ethylen oder Styrol, zusätzlich zu copolymerisieren, um beispielsweise die Glastemperatur oder die mechanischen Eigenschaften der Kern- und Schalepolymeren nach Bedarf einzustellen.

[0136] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Kern/Schale-Partikel oder deren Zubereitungen zur Herstellung von schützenden und/oder dekorativen Überzügen.

35 [0137] Zur Erzeugung von dekorativen und/oder schützenden Überzügen erfolgt zunächst ein Auftrag eines Beschichtungsmittels in an sich bekannter Weise auf das zu schützende, gegebenenfalls vorbehandelte Material, wobei als Beschichtungsmittel erfindungsgemäße Kern/Schale-Partikel oder eine Zubereitung derselben aufgetragen, gegebenenfalls vorhandenes flüssiges Dispergier- und/oder Verdünnungsmittel entfernt und anschließend das Schalenmaterial verfilmt und gegebenenfalls vernetzt wird und dabei die Kerne orientiert werden. Substrate, die auf diese

40 Weise mit einem dekorativen und/oder schützenden Überzug versehen werden können sind z.B. Papier, Karton, Leder, Folien Zellglas, Textilien, Kunststoffe, Glas, Keramik oder Metalle.

[0138] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Kern/Schale-Partikel oder deren Zubereitungen zur Herstellung von Effektfarbmitteln.

[0139] Das Verfahren zur Herstellung eines bevorzugten Effektfarbmittels in Pigmentform umfaßt die folgenden 45 Schritte:

- a) Auftrag der erfindungsgemäßen Kern/Schale-Partikel oder einer Zubereitung derselben auf ein Substrat geringer Haftfähigkeit,
- 50 b) Gegebenenfalls Verdunstenlassen oder Abtreiben des eventuell in der aufgetragenen Schicht enthaltenen Lösungs- oder Verdünnungsmittels,
- c) Überführung des Schalenmaterials der Kern/Schale-Partikel in eine flüssige, weiche oder visco-elastische Matrix-Phase
- d) Orientierung der Kerne der Kern/Schale-Partikel zumindest zu Domänen regelmäßiger Struktur,
- e) Aushärtung des Schalenmaterials zur Fixierung der regelmäßigen Kern-Struktur
- 55 f) Ablösung des ausgehärteten Films vom Substrat und
- g) sofern ein Pigment oder ein Pulver hergestellt werden soll, Zerkleinerung des abgelösten Films auf die gewünschte Partikelgröße.

[0140] In einer besonderen Ausführungsform dieses Verfahrens zur Herstellung von Effektfarbmitteln in Form eines Pigments erfolgt der Auftrag gemäß Verfahrensschritt a) in Form einer Vielzahl von Punkten von der Größe der gewünschten Pigmentpartikel erfolgt, und der Verfahrensschritt g) unterbleibt oder erleichtert wird.

[0141] Vorzugsweise wird bei der erfindungsgemäßen Herstellung der Effekt-Pigmente das Schalenmaterial so gewählt, daß nach der Verfilmung und gegebenenfalls Vernetzung Pigmente erhalten werden, mit einer gegen wäßrige und organische Medien beständigen Polymer-Matrix. Die erfindungsgemäß herstellbaren Pigment-partikel haben eine plättchenförmige Struktur, d.h. daß ihre Dicke deutlich geringer ist, als ihre laterale Ausdehnung. Zweckmäßigerweise beträgt die Dicke erhaltenen Pigmentteilchen 1 bis 1000 µm, vorzugsweise 1 bis 100 µm, insbesondere 10 bis 100 µm. Dabei beträgt die laterale Ausdehnung 5 bis 5000 µm, vorzugsweise 20 bis 3000 µm, insbesondere 50 bis 1000 µm.

[0142] Sie werden beispielsweise erhalten, indem eine flächige Verfilmung eines erfindungsgemäßen Pulvers nach bekannten Verfahren zerkleinert wird. Die so erhaltenen Pigmente zeichnen sich überraschenderweise durch eine hohe Lichtecheinheit aus.

[0143] Soll ein Effektfarbmittel in Form einer Folie hergestellt werden, so wählt man ein im ausgehärteten Zustand zäh-elastisches Schalepolymer und unterläßt den Verfahrensschritt g).

[0144] Die aus den erfindungsgemäßen Kern/Schale-Partikeln oder deren Zubereitungen herstellbaren Effektfarbmittel und Überzüge zeigen sehr interessante vom Lichteinfallswinkel und/oder dem Betrachtungswinkel abhängige Farbeffekte, die durch Interferenz an dem von den Kernaltikeln in dem Matrixmaterial gebildeten Raumgitter zustande kommen. Die winkelabhängige Farbänderung ist besonders eindrucksvoll, wenn ein solcher Effektfarbstoff auf dunklen, z.B. schwarzem, Untergrund, d.h. aufein nicht selektiv absorbierendes Substrat aufgebracht wird.

[0145] Die bei den beschriebenen Verwendungen erforderliche Überführung des Schalenmaterials der Kern/Schale-Partikel in die Matrix eines Überzugs, eines Pigmentpartikels, oder einer Folie, die Verfilmung, kann routinemäßig ausgeführt werden.

[0146] Im einfachsten Fall, wenn das Schalenmaterial nur aus Matrixpolymeren besteht, erfolgt die Verfilmung durch Aufschmelzen oder Erweichen der Schale der Kern/Schale-Partikel, Orientieren der Kerne in der Matrix und Abkühlen und damit Verfestigen der geschmolzenen Matrix.

[0147] Bei Einsatz einer, vorzugsweise wäßrigen, Dispersion von erfindungsgemäßen Kern/Schale-Partikeln, deren Schalenpolymer eine Glasübergangstemperatur unterhalb der Raumtemperatur aufweist, können bereits durch langsames Trocknenlassen der Dispersion die Verfahrensschritte a) bis e) durchlaufen werden unter Bildung einer für die Weiterverarbeitung geeigneten Effektfarbmittelschicht.

[0148] Enthält das Schalenmaterial noch Polymervorprodukte, so werden diese nach dem Aufschmelzen der Schalensubstanz durch Polymerisation, Kondensation, Weiterpolymerisation oder Weiterkondensation in zusätzliches Matrixpolymer überführt.

[0149] Die folgenden Ausführungsbeispiele veranschaulichen die Erfindung. Die in den Beispielen benutzten Emulgatoren haben folgende Zusammensetzungen:

[0150] Die Teilchengrößen-Verteilungen wurden mit Hilfe einer analytischen Ultrazentrifuge bestimmt, und aus den erhaltenen Werten der P.I.- Wert nach der oben angegebenen Formel

$$P.I. = (D_{90} - D_{10})/D_{50}$$

berechnet

Lösungen sind, soweit nichts Anderes angegeben ist, wäßrige Lösungen. Die in den Beispielen verwendete Angabe pphm bedeutet Gew.-Teile bezogen auf 100 Gew.-Teile Gesamtmonomere.

[0151] Die für Monomere verwendeten Abkürzungen haben folgende Bedeutungen:

AS = Acrylsäure, n-BA = n-Butylacrylat, DVB = Divinylbenzol,
EA = Ethylacrylat, MAS = Methacrylsäure,
MAMol = N-Methyolmethacrylamid, NaPS = Natriumpersulfat

Beispiel 1A

[0152] Herstellung einer Dispersion von Kern-Partikeln.

[0153] In einem mit Ankerrührer, Thermometer, Gaseinleitungsrohr, Tropftrichter und Rückflußkühler versehenen Glasreaktor wird eine Dispersion von 0,9 g (0,20 pphm) Polystyrol-Saat (Partikelgröße: 30 nm) in 500 ml Wasser vorgelegt und unter Rühren in einem Heizbad erwärmt, wobei gleichzeitig die Luft durch Einleiten von Stickstoff verdrängt wird.

[0154] Wenn das Heizbad die voreingestellte Temperatur von 85°C und der Reaktorinhalt die Temperatur von 80°C

EP 0 955 323 A1

erreicht hat, wird die Stickstoffeinführung unterbrochen und es werden gleichzeitig im Verlauf von 3 Stunden eine Emulsion von 445,5 g Styrol (99,0 Gew.-%), 4,5 g Divinylbenzol (1,0 Gew.-%) und 14,5 g Emulgator 1 (1,0 ppm) in 501,3 ml Wasser und 54,0 g einer 2,5 gew.-%igen wässrigen Lösung von Natriumpersulfat (0,3 ppm) zutropfen gelassen. Nach vollständigem Zulauf der Lösungen wird die Polymerisation noch 2 Stunden bei 85°C fortgesetzt und anschließend auf Zimmertemperatur abgekühlt.

5 Die Dispersion hat folgende Eigenschaften:

10 [0155]

15

20

Feststoffgehalt:	29,6 Gew.-%
Partikelgröße:	255 nm
Koagulatanteil:	< 1 g
pH-Wert:	2,3
Polydispersitätsindex:	0,13
Bréchungsindex n:	1,59

25 [0156] Das Beispiel 1A wurde mehrfach wiederholt, wobei die Konzentration der Saatpartikel variiert wurde. Die folgende Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die erhaltenen Versuchsergebnisse.

30 Tabelle 1

35

35

Beisp. Nummer	1A	1B	1C	1D	1E	1F	1G
Saat-Konz. Gew.%	0,20	0,15	0,10	0,053	0,30	0,53	3,16
Festst. Gehalt Gew.%	28,8	28,4	28,5	29,4	29,3	30,0	28,6
Part.-Größe [nm]	256	280	317	357	222	188	125
P.I.	0,13	-	-	0,19	-	-	0,221

Beispiel 2A

40 Herstellung einer Dispersion von Kern/Schale-Partikeln.

[0157] In einem mit Ankerrührer, Thermometer, Gaseinleitungsrohr, Tropftrichter und Rückflußküller versehenen Glasreaktor werden 300 g der in Beispiel 1A erhaltenen Dispersion von Kernaltikeln vorgelegt und unter Rühren in einem Heizbad erwärmt, wobei gleichzeitig die Luft durch Einleiten von Stickstoff verdrängt wird. Wenn das Heizbad die voreingestellte Temperatur von 85°C und der Reaktorinhalt die Temperatur von 80°C erreicht hat, wird die Stickstoffeinführung unterbrochen und es werden gleichzeitig im Verlauf von 1,5 Stunden

50 a) eine Mischung von 84,7 g (98,0 Gew.-%) n-Butylacrylat, 0,86 (1,0 Gew.-%) Acrylsäure, 5,76 g (1,0 Gew.-%) einer 15 gew.-%igen Lösung von N-Methylolmethacrylamid, 2,86 g einer 31 gew.-%igen Lösung (0,97 ppm) des Emulgators 1 und 12,4 g Wasser sowie
55 b) 17,3 g einer 2,5 gew.-%igen wässrigen Lösung von Natriumpersulfat (0,5 ppm) zutropfen gelassen.

[0158] Nach vollständigem Zulauf der Lösungen wird die Polymerisation noch 3 Stunden bei 85°C fortgesetzt. Danach wird die erhaltene Dispersion von Kern/Schale-Partikeln auf Zimmertemperatur abgekühlt. Die Dispersion hat folgende Eigenschaften:

5	Feststoffgehalt:	40,6 Gew.-%
	Partikelgröße:	307 nm
10	Polydispersitätsindex:	0,16
	Gewichtsverhältnis Kern:Schale:	1:1 (berechnet)
	Brechungsindex n des Schalenpolymers:	1,44

[0159] Das Beispiel 2A wurde zweimal wiederholt, wobei die Konzentration der Kernpartikel und das Gewichtsverhältnis von Kern:Schale variiert wurde. Die folgende Tabelle 2 gibt eine Übersicht über die erhaltenen Versuchsergebnisse.

15

Tabelle 2

Beisp. Nummer	2A	2B	2C
Kernanteil [Gew.-%]	100,0	133,3	225,0
n-BA [Gew.-%]	98,0	98,0	98,0
AS [Gew.-%]	1,0	1,0	1,0
MAMol [Gew.-%]	1,0	1,0	1,0
Schale:Kern-Verhältnis	1:1	0,75:1	0,44:1
Partikelgröße [nm]	301	308	284
P.I.	0,162	0,137	0,144
Feststoffgehalt [Gew.-%]	39,4	40,6	35,2

Beispiel 3

35 Herstellung einer festen Zubereitung erfundungsgemäßer Kern/Schale-Partikel.

[0160] 15 g der gemäß Beispiel 2C erhaltenen Dispersion wurden in einer Silicongummi-Schale (7x15 cm) bei Zimmertemperatur getrocknet. Der Rückstand bildet eine leuchtend effektfarbige Schicht, die sich leicht zerkleinern ließ. Die erhaltene Schüttung besteht aus unregelmäßig geformten, plättchenförmigen Partikeln einer festen, emulgatorhaltigen Zubereitung der Kern/Schale Partikel. Nach kurzzeitiger Temperaturbelastung (1 Min. 120°C) nimmt die Redispergierbarkeit weiter ab. Nach Zerkleinerung der Plättchen auf die Größe von Pimentpartikeln lassen sich daraus Lacke, Farben oder Tinten herstellen. Die damit erzeugten Anstriche, Drucke oder Zeichnungen zeigen wunderbar leuchtende Effektfarben.

[0161] Ähnlich vorteilhafte feste Zubereitungen werden erhalten, wenn die oben eingesetzte Dispersion gefrierge-trocknet oder bei nicht über 40°C im Vakuum sprühgetrocknet wird. Das durch Sprühgetrocknung erhaltene Pulver besteht aus einer Schüttung von Klustern der Kern/Schale-Partikel, in denen die Partikel regelmäßig, kristallgitterartig angeordnet sind.

Beispiel 4A

50

Verfilmung der Kern/Schale-Partikel

[0162] 15 g der gemäß Beispiel 2C erhaltenen Dispersion werden in einer Silicongummi-Schale bei Zimmertemperatur durch Verdunstenlassen des Wassers getrocknet. Anschließend wird die erhaltene leuchtend effektfarbige Schicht, in einem Vakuumtrockenschrank 1 Stunde bei 120°C getempert und anschließend auf Zimmertemperatur abgekühlt.

[0163] Es wird ein harter, mechanisch stabiler, transparenter Film erhalten, der eine leuchtende, mit dem Beleuchtungs- und Betrachtungswinkel veränderliche Farbe aufweist. Wird dieser Film zu Partikeln von der Größe von Pigment-

teilchen zerkleinert, so kann er zu Herstellung von Pigment-Effektfarben dienen. Wird der Film auf einem haftfähigen Substrat erzeugt, so bildet er darauf einen widerstandsfähigen schützenden und dekorativen Überzug mit sehr ansprechendem Farbeffekt. Ähnliche Filme mit etwas geändertem Farbenspiel werden erhalten, wenn man die Schicht der Kern/Schale-Partikel 1 Stunde bei 150°C oder 180°C tempert.

5 [0164] Das Beispiel zeigt, daß ein Polymerisationsansatz direkt als "flüssige Zubereitung" zur Herstellung von Effektfarbstoffen verwendet werden kann.

Beispiel 4B

10 [0165] 15 g der gemäß Beispiel 2A erhaltenen Dispersion werden in einer Silicongummi-Schale bei Zimmertemperatur getrocknet. Man erhält eine leuchtend effektfarbige Schicht von gummiartiger Elastizität. Wird diese in einem Vakuumtrockenschrank 1 Stunde bei 120°C getempert und anschließend auf Zimmertemperatur abgekühlt so erhöht sich ihre Elastizität noch und es zeigt sich eine leichte Veränderung der Farbe. Beim Dehnen der Schicht ändert sich ihre Farbe mit dem Dehnungsverhältnis von Braun über Grün nach Violett.

15 [0166] Beispiel 4C

[0166] 13,5 g der gemäß Beispiel 2A erhaltenen Dispersion werden mit 1,5 g einer feinteiligen, 20 gew.-%igen wässrigen Dispersion eines Copolymerisats von 94 Gew.-% Ethylacrylat und 6 Gew.-% Methacrylsäure mit einer mittleren Teilchengröße von 30 nm und einer Glastemperatur von ca. 0°C gemischt und die Mischung in einer Silicongummi-Schale bei Zimmertemperatur getrocknet. Man erhält eine effektfarbige Schicht, die mechanisch noch stabiler ist als die in Beispiel 4B erwähnte. Das Beispiel veranschaulicht die Erleichterung und Verbesserung der Verfilmung durch den Copolymerzusatz.
[0167] Bei weiterer Erhöhung des Anteils der zugesetzten Ethylacrylat/Methacrylsäuredispersion erhält man Schichten deren Farbe sich von den kräftigen Braun- und Grüntönen zu einem seidigen Metallic-Effekt ändert.

Beispiel 4D

30 [0168] 20 g der gemäß Beispiel 2A erhaltenen Dispersion werden mit 2 g Diethylenglycoldiethylether (DGDE), gemischt, mit 10 g Wasser verdünnt und die Mischung in einer Silicongummi-Schale bei Zimmertemperatur getrocknet. Man erhält eine leuchtend effektfarbige Schicht, die mechanisch noch stabiler ist als die in Beispiel 4B erwähnte. Das Beispiel zeigt, daß auch der Zusatz des DGDE das Verfilmen der Schalepolymeren bereits bei Zimmertemperatur ermöglicht, dabei aber nur einen geringen Einfluß auf die Farbe der verfilmt Schicht hat.

35 Patentansprüche

1. Kern/Schale-Partikel, deren Kern- und Schalenmaterialien ein Zweiphasensystem ausbilden können, dadurch gekennzeichnet, daß
 - 40 das Schalenmaterial verfilmbar ist,
der Kern unter den Bedingungen der Verfilmung der Schale im wesentlichen formbeständig ist,
der Kern durch das Schalenmaterial nicht oder nur in sehr geringem Ausmaß quellbar ist,
die Kerne eine monodisperse Größenverteilung aufweisen, und
ein Unterschied zwischen den Brechungsindizes des Kermaterials und des Schalenmaterials besteht.
- 45 2. Kern/Schale-Partikel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Unterschied Δn zwischen den Brechungsindizes des Schale- und des Kermaterials mindestens 0,001, vorzugsweise mindestens 0,01 insbesondere mindestens 0,1 beträgt.
- 50 3. Kern/Schale-Partikel gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Kern der Kern/Schale-Partikel eine Größe von 100 bis 700 nm, vorzugsweise von 150 bis 500 nm, insbesondere von 200 bis 400 nm haben.
- 55 4. Kern/Schale-Partikel gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Kerne der Kern/Schale-Partikel einen Polydispersitätsindex P.I. von unter 0,4, vorzugsweise unter 0,3, insbesondere unter 0,2 aufweisen.
5. Kern/Schale-Partikel gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das

Gewichtsverhältnis von Kern: Schale der Partikel 1:1 bis 20:1, vorzugsweise 2:1 bis 10:1, insbesondere 2,5:1 bis 5:1 beträgt.

6. Kern/Schale-Partikel gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Kern ein oder mehrere Polymere (Kempolymere) enthält, die vorzugsweise vernetzt sind, und die Schale ein oder mehrere Polymere (Schalenpolymere) oder Polymer-Vorprodukte und gegebenenfalls bis zu 30 Gew.-%, vorzugsweise gegebenenfalls bis zu 20 Gew.-%, Hilfs- und Zusatzstoffe enthält und die Schale in nichtquellender Umgebung bei Raumtemperatur im wesentlichen formbeständig und kiebfrei ist.
- 10 7. Kern/Schale-Partikel gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, erhalten durch Emulsionspolymerisation in wässrigem Medium.
- 15 8. Feste Zubereitungen umfassend 70 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 80 bis 95 Gew.-%, Kern/Schale-Partikel des Anspruchs 1 und 30 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 5 Gew.-%, eines bei Normaltemperatur festen Substanzgemisches aus Hilfsmitteln und/oder Zusatzstoffen.
- 20 9. Pastöse oder fluide, insbesondere streich-, spritz- oder gießfähige Zubereitungen umfassend 5 bis 75 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 65 Gew.-%, insbesondere 20 bis 50 Gew.-% Kern/Schale-Partikel des Anspruchs 1 und 95 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 90 bis 35 Gew.-%, insbesondere 80 bis 50 Gew.-% eines bei Normaltemperatur oder erst bei erhöhter Temperatur flüssigen Substanzgemisches aus Lösungs-, Dispergier- oder Hilfsmitteln und/oder Zusatzstoffen.
- 25 10. Verfahren zur Herstellung der Kern/Schale-Partikel des Anspruchs 1, bei dem in einem separaten Verfahrensschritt vorgefertigte Partikel aus Kempolymeren mit Monomeren oder Präpolymeren der Schalepolymeren und gewünschterfalls Hilfs- und/oder Zusatzstoffen in einem inerten flüssigen Reaktionsmedium homogenisiert werden und die Polymer-Vorstufen an- oder auspolymerisiert werden, wobei die Polymerisationsbedingungen so eingestellt werden, daß die den Schalepolymere oder -Polymervorprodukte sich auf den Kemptikeln abscheiden, dadurch gekennzeichnet, daß die Monomeren und/oder Präpolymeren nach Menge und Art so ausgewählt werden, daß das Schalenmaterial verfilmbar ist, der Kern unter den Bedingungen der Verfilmung der Schale formbeständig ist, der Kern durch das Schalenmaterial nicht oder nur in sehr geringem Ausmaß quellbar ist, und ein Unterschied zwischen den Brechungsindizes des Kemptaterials und des Schalenmaterials besteht.
- 30 11. Verfahren gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren in einem Zweistufen-Eintopf-Prozess ausgeführt wird, wobei in dem ersten Reaktionsschritt aus den ausgewählten Polymer-Vorstufen (Monomeren und/oder Präpolymeren) die Kempolymer-Partikel hergestellt werden und anschließend gemäß Anspruch 10 weitergearbeitet wird.
- 35 12. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 10 und 11, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung von Zubereitungen der Ansprüche 8 und 9 die Polymerisation der Schalepolymeren in Gegenwart aller oder eines Teils der in der Zubereitung enthaltenen Hilfs- und/oder Zusatzstoffe und gegebenenfalls Dispergier- oder Verdünnungsmittel ausgeführt wird, oder daß diese ganz oder teilweise während oder nach Abschluß der Polymerisation zugefügt werden, wobei die Zusätze so gewählt werden, daß ihre Mischung je nach Bedarf fest oder fluide ist, und daß nach Abschluß der Polymerisation das inerte Reaktionsmedium ganz oder teilweise entfernt wird.
- 40 13. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das inerte Reaktionsmedium durch Verdunstenlassen, gegebenenfalls im Vakuum, durch Gefriertrocknung oder durch Sprühtrocknung entfernt wird.
- 45 14. Verwendung der Kern/Schale-Partikel des Anspruchs 1 oder der Zubereitungen der Ansprüche 8 oder 9 zur Herstellung von schützenden und/oder dekorativen Überzügen.
- 50 15. Verfahren zur Erzeugung von dekorativen und/oder schützenden Überzügen durch Auftrag eines Beschichtungsmittels in an sich bekannter Weise auf das zu schützende, gegebenenfalls vorbehandelte Material, dadurch gekennzeichnet, daß Kern/Schale-Partikel des Anspruchs 1 oder eine Zubereitung eines der Ansprüche 8 oder 9 aufgetragen, gegebenenfalls vorhandenes flüssiges Dispergier- und/oder Verdünnungsmittel entfernt und anschließend das Schalenmaterial verfilmt und gewünschterfalls vernetzt wird und dabei die Kerne orientiert werden.

EP 0 955 323 A1

16. Verwendung der Kern/Schale-Partikel des Anspruchs 1 oder der Zubereitungen der Ansprüche 8 oder 9 zur Herstellung von Effektfarbstoffen.

17. Verfahren zur Herstellung eines Effektfarbstoffs umfassend die folgenden Schritte:

5

- a) Auftrag der Kern/Schale-Partikel des Anspruchs 1 oder einer Zubereitung der Ansprüche 8 oder 9 auf ein Substrat geringer Haftfähigkeit,
- b) Gegebenenfalls Verdunstenlassen oder Abtreiben des eventuell in der aufgetragenen Schicht enthaltenen Lösungs- oder Verdünnungsmittels,
- c) Überführung des Schalenmaterials der Kern/Schale-Partikel in eine flüssige, weiche oder visco-elastische Matrix-Phase
- d) Orientierung der Kerne der Kern/Schale-Partikel zumindest zu Domänen regelmäßiger Struktur,
- e) Aushärtung des Schalenmaterials zur Fixierung der regelmäßigen Kern-Struktur
- f) Ablösung des ausgehärteten Films vom Substrat und
- 10 g) sofern ein Pigment oder ein Pulver hergestellt werden soll, Zerkleinerung des abgelösten Films auf die gewünschte Partikelgröße.

10

15

20

25

18. Verfahren gemäß Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung eines Effektfarbstoffs in Form eines Pigments dadurch gekennzeichnet, daß der Auftrag gemäß Verfahrensschritt a) in Form einer Vielzahl von Punkten von der Größe der gewünschten Pigmentpartikel erfolgt, und der Verfahrensschritt g) unterbleibt oder erleichtert wird.

19. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 17 und 18, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung eines Effektfarbstoffs in Form einer Folie, dadurch gekennzeichnet, daß ein im ausgehärteten Zustand elastisch deformierbares Schalepolymer gewählt wird und der Verfahrensschritt g) unterbleibt.

30

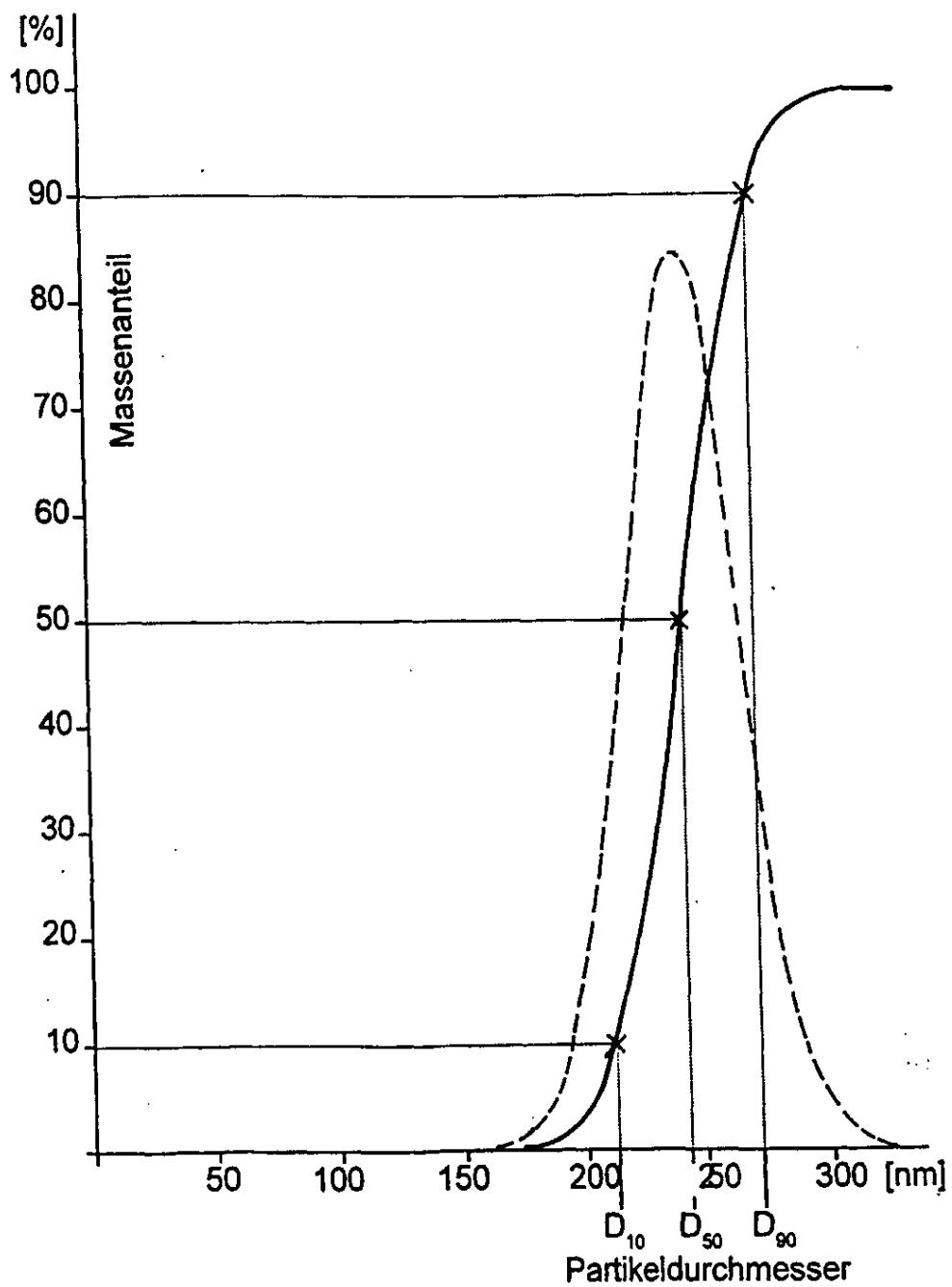
35

40

45

50

55





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 99 10 8532

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betritt Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.8)
X	US 4 683 269 A (AKSMAN IGOR B) 28. Juli 1987 (1987-07-28) * Spalte 2, Zeile 38 - Zeile 55 * * Spalte 3, Zeile 48 - Zeile 51 * * Beispiele 1-3 * * Ansprüche *	1-15	C08F257/02 C08F285/00 C09D151/00 C09D5/29 B05D5/06
X	US 4 391 928 A (KRUSE UNO ET AL) 5. Juli 1983 (1983-07-05) * Spalte 3, Zeile 1 - Zeile 3 * * Beispiele 1,2,4 *	1-15	
X	EP 0 399 729 A (ILFORD LTD) 28. November 1990 (1990-11-28) * Zusammenfassung * * Seite 3, Zeile 53 - Seite 4, Zeile 7 * * Beispiel 1 * * Ansprüche 1-6 *	1-7	
D, X	EP 0 441 559 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 14. August 1991 (1991-08-14) * Tabellen * * Ansprüche * * Tabellen 1,2 *	1-7	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
P, A	DE 197 27 060 A (BASF AG) 7. Januar 1999 (1999-01-07) * Beispiel 1 *	1-15	C08F C09D B05D
A	WO 95 32247 A (STOHR ANDREAS ;DAIMLER BENZ AG (DE); GAILBERGER MICHAEL (DE); MUEL 30. November 1995 (1995-11-30) * Anspruch 10 *	1-19	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	5. August 1999	Pollio, M	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : rechtschaffliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 10 8532

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Orientierung und erfolgen ohne Gewähr.

05-08-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 4683269 A	28-07-1987	AU	590356 B	02-11-1989
		AU	6552886 A	25-06-1987
		EP	0229466 A	22-07-1987
		JP	62230812 A	09-10-1987
US 4391928 A	05-07-1983	AU	553954 B	31-07-1986
		AU	8741282 A	10-03-1983
		BE	894299 A	03-01-1983
		BR	8205210 A	16-08-1983
		CA	1196744 A	12-11-1985
		DE	3232827 A	24-03-1983
		DK	395582 A, B,	05-03-1983
		FR	2512355 A	11-03-1983
		GB	2106915 A, B	20-04-1983
		JP	58052368 A	28-03-1983
		JP	63059432 B	18-11-1988
		MX	168455 B	25-05-1993
		NL	8203449 A, B,	05-04-1983
		SE	8205003 A	02-09-1982
		JP	3047804 A	28-02-1991
EP 0399729 A	28-11-1990	US	5104914 A	14-04-1992
		JP	2790381 B	27-08-1998
		JP	4211411 A	03-08-1992
		CA	2035395 A, C	04-08-1991
		DE	69116389 D	29-02-1996
		DE	69116389 T	08-08-1996
		FI	910526 A, B,	04-08-1992
		KR	9403956 B	09-05-1994
		US	5273824 A	28-12-1993
		DE	19727060 A	07-01-1999
KEINE				
WO 9532247 A	30-11-1995	DE	4418075 A	30-11-1995
		CA	2191251 A	30-11-1995
		CN	1148862 A	30-04-1997
		DE	59503000 D	03-09-1998
		EP	0760836 A	12-03-1997
		JP	9506666 T	30-06-1997
		US	5807497 A	15-09-1998

EPO FORM P0451

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82